



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
ENERGÍA – SOLAR FOTOTÉRMICA

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS
ELECTROCATALÍTICAS BIFUNCIONALES $Pt_xRu_yIr_z$ PARA EL ELECTRODO DE
OXÍGENO EN UNA CELDA REGENERATIVA UNIFICADA (URFC)

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN INGENIERÍA

PRESENTA:
M. I. LIZBETH MORALES SALAS

TUTOR PRINCIPAL
DR. ARTURO FERNÁNDEZ MADRIGAL, IER-UNAM

COMITÉ TUTOR
DR. ARTURO FERNÁNDEZ MADRIGAL, IER-UNAM
DRA. SANTHAMMA NAIR MAILEPPALLIL THANKAMMA, IER-UNAM
DRA. YADIRA GOCHI PONCE, ITT
DR. ROBERTO FLORES HERNÁNDEZ, INEEL
DR. ULISES CANO CASTILLO, INEEL

TEMIXCO, MORELOS. DICIEMBRE 2016.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: DRA. MAILEPPALLIL T. SANTHAMMA NAIR
Secretario: DR. FERNÁNDEZ MADRIGAL ARTURO
Vocal: DR. CANO CASTILLO ULISES
1^{er}. Suplente: DR. FLORES HERNÁNDEZ JOSÉ ROBERTO
2^{do}. Suplente: DRA. GOCHI PONCE YADIRA

Lugar o lugares donde se realizó la tesis: IER-UNAM, Temixco, Morelos.

TUTOR:

DR. ARTURO FERNÁNDEZ MADRIGAL

FIRMA

DEDICATORIAS

A **José Vidal** por su paciencia y cariño. A mis hijos **Ixchel Belem** y **José Eliel** que me inspiran día con día a ser mejor.

A mis padres **Eliud** y **María** por toda la confianza y apoyo en todo momento.

A mi hermano **José Elihut Amilcar** por todo su apoyo y gran ejemplo a seguir.

*La flor replicó: ¡Necio! ¿Acaso crees que florezco para que me miren?
Florezco para mí, porque me place, no para los demás. Mi júbilo está en
mi ser y en mi florecer.*

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al **Dr. Arturo Fernández Madrigal** por la confianza otorgada para desarrollar el proyecto de tesis, así como la dedicación y asesoría durante la elaboración de la misma.

Agradezco a los miembros del jurado: **Dra. Santhamma Nair M., Dra. Yadira Gochi Ponce, Dr. Ulises Cano Castillo** y al **Dr. Roberto Flores Hernández** por las recomendaciones a lo largo del desarrollo del proyecto y la revisión minuciosa de la tesis.

Gratifico a la **Dra. Sandra Rivas Gándara** por compartir sus conocimientos que me permitieron realizar un mejor análisis del proyecto. A la **M. en C. María Luisa Ramón García** por su dedicación en las mediciones de DRX, así como su asesoría en su interpretación. Al **Ing. Rogelio Morán Elvira** y al **Dr. Omar Novelo Peralta** por la caracterización de SEM. Al Técnico Académico **Carlos Flores Morales** por la caracterización en TEM y a la **Dra. Patricia Eugenia Altuzar** por las mediciones de FRX que se realizaron al inicio del proyecto. Al **Dr. Omar Solorza Feria** y al **Ing. Sebastián Citalán Cigarroa**, por el asesoramiento oportuno. A la **M. en I. Dulce Baeza Rostro** por las mediciones del BET.

Un gran agradecimiento al **Dr. Orlando Hernández Cristóbal** con el que tuve la oportunidad de discutir y compartir algunos temas relacionados con el desarrollo del proyecto, en especial el TEM. De la misma manera gratifico a la **Dra. Beatriz de la Mora Mojica** y al **Dr. Baudel Lara Lara** por las sugerencias realizadas en la tesis.

Agradezco al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT)** por la beca otorgada para la realización del doctorado. Al **Instituto de Energías Renovables de la UNAM**

(IER) por todas las facilidades en el uso de las instalaciones para desarrollar el proyecto de investigación. Así como al proyecto **PAPIT- IN109609** por el soporte económico en la realización de este proyecto.

Agradezco a los compañeros (as) que durante en esta etapa hicieron mi estancia amena en el IER con su amistad, confianza y consejos: **Harumi Moreno García, Ana Gabriela Gonzáles Gutiérrez, Jesús Capistrán Martínez, Sandra Jazmín Figueroa Ramírez, Jorge Hugo Cortina Madero, Antonia Sandoval González, Eduardo Venegas Reyes, Irma Paz Hernández Rosales, Adriana Arango y Bonfilio Arango.**

RESUMEN

Una URFC-PEM es un dispositivo electroquímico que opera como celda de combustible y luego como electrolizador tipo PEM, o viceversa. Sin embargo, su forma de operar propicia inconvenientes en el diseño de sus electrodos, es decir, en la reversibilidad de las reacciones que se llevan a cabo en la celda; siendo el más problemático, el electrodo de oxígeno dónde se realiza la reacción de evolución del oxígeno y la reacción de reducción del oxígeno. Las reacciones electroquímicas que se realizan en los electrodos, dependen de muchos factores, principalmente el de la estructura de la capa electrocatalítica “electrocatalizador”. Los materiales usados en dicha capa, para llevar a cabo la reacción de reducción en una celda de combustible PEM no son considerados adecuados para la reacción de evolución en un electrolizador PEM, y viceversa. Es por ello, que la estructura de la capa electrocatalítica en una URFC-PEM es considerada complicada, ésta tiene que contemplar un material que pueda realizar las reacciones de evolución (e.g. Ir, IrO₂, RuO₂) y de reducción (e.g. Pt, Pd, Ag) del oxígeno sin afectar el desempeño electroquímico. En este trabajo de tesis doctoral, se elaboró la síntesis del material trimetálico Pt_xRu_yIr_z con el método de reducción química variando los porcentajes atómicos entre el Ir y el Pt, para obtener una solución sólida y/o mezcla homogénea entre los tres metales que beneficie la actividad electrocatalítica como material bifuncional. Se obtuvieron cinco composiciones atómicas del Pt_xRu_yIr_z denominadas como, M1, M2, M3, M4 y M5. La actividad electrocatalítica de cada material se determinó en una celda convencional de tres electrodos, usando una malla de platino como contra electrodo, Ag/AgCl/KCl (sat'd) como electrodo de referencia y 0.5 M de H₂SO₄ como electrolito. Se emplearon técnicas como la voltamperometría cíclica, voltamperometría lineal de barrido y electrodo de disco rotatorio para el análisis electroquímico de cada material en las reacciones de reducción y evolución del oxígeno. Se evidenció en las pruebas que a mayor contenido de iridio en el Pt_xRu_yIr_z se favorece la reacción de evolución y con mayor contenido de platino se favorece la reacción de reducción. Del análisis utilizado sólo en el intervalo de potencial hacia la reacción de evolución, las muestras M5 y M4 obtuvieron un comportamiento

electroquímico parecido al Ir solo. Mientras que, en el intervalo de potencial hacia la reacción de reducción, los materiales M1 y M2 mostraron un comportamiento parecido al Pt solo.

De la preparación y el análisis del Ru, en las mismas condiciones que el material trimetálico $Pt_xRu_yIr_z$, se determinó que es un material inestable en los intervalos de potenciales de la reacción de evolución del oxígeno a pesar de las ventajas consideradas: incremento en la densidad de corriente y bajo sobrepotencial. Como parte de la caracterización estructural, morfológica y de composición del $Pt_xRu_yIr_z$ se emplearon técnicas de difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión, así como, el análisis químico por espectroscopia de energía dispersa de rayos X. Se determinó que la formación de soluciones sólidas por la contracción de la red cristalina del Pt, por la sustitución de algunos átomos del Pt con algunos átomos de Ir y/o Ru, provoca un buen comportamiento electrocatalítico hacia la reacción de reducción y evolución del oxígeno. Se determinó que sólo un pequeño porcentaje de iridio es necesario para la inhibición de la corrosión del rutenio. Por lo que se le atribuye al material trimetálico M2 mejor comportamiento electroquímico hacia la reacción de reducción y evolución del oxígeno.

Con el propósito de disminuir la cantidad de masa del metal noble (electrocatalizador), se utilizó un material como soporte, es decir, un material con área superficial alta y partículas conductivas. El negro de carbón tipo Vulcan XC-72 es comúnmente utilizado en las celdas de combustible PEM como soporte. Por otra parte, se ha considerado al WO_3 como un soporte térmicamente más estable en la reacción de evolución en comparación al Vulcan XC-72R. Acorde al análisis del material trimetálico, se seleccionó a la muestra M2, para ser soportado con Vulcan XC-72R y WO_3 . Se consideraron las cantidades de 30% en peso de electrocatalizador y 70% de soporte. Se efectuaron las mezclas de M2 con WO_3 y la de M2 con Vulcan, asignadas como M2-S WO_3 y M2-SVulcan, respectivamente. También se realizó la síntesis directa con $NaHB_4$ en las mismas proporciones, denominadas M2/S WO_3 y M2/SVulcan, para las evaluaciones físico

químicas y electroquímicas correspondientes. La formación de cúmulos con el método de preparación hizo imposible obtener una buena dispersión del electrocatalizador con el soporte, que hace que disminuya la actividad electrocatalítica. A pesar de que se logró soportar a M2 con WO_3 por el método de reducción con NaBH_4 como agente reductor y HCl para el control de pH, queda la posibilidad de la disolución por la interacción del medio ácido durante su evaluación. Por lo que, se obtuvo mejores resultados con la mezcla M2-Soporte. Se destaca la formación de nanoalambres Pt-Ru-Ir en el material trimetálico, del cual al soportar con WO_3 fue más evidente utilizando el exceso molar del NaBH_4 como agente reductor.

Los cinco materiales trimetálicos, así como la M2/soporte fueron evaluados directamente en una URFC-PEM para corroborar los resultados obtenidos. Los materiales fueron depositados sobre una membrana de Nafion[®] 115 perfluorosulfónico a través de un rociado caliente para formar el electrodo de oxígeno. Para el electrodo de hidrógeno se empleó 30 % de Pt soportado con Vulcan XC-72 que fue depositado sobre el difusor (E-TEK, PEMEAS, Boston, USA) empleando el método de pasta.

ABSTRACT

A PEM-URFC is an electrochemical device that operates as fuel cell and then as electrolyzer, or vice versa. Nevertheless, according with this operation mode, the electrode design has some disadvantages, i.e., reversible reactions that are carried out in the cell; like oxygen evolution reaction and oxygen reduction reaction. The electrochemical reactions depend on many factors, principally of the electrocatalytic layer structure “electrocatalysts”. Materials used in the layer, to carry out oxygen reduction reaction in a PEM-Fuel cell are not considered appropriate to oxygen evolution reaction in a PEM-Electrolyzer and vice versa. For this reason, the electrocatalytic layer structure in a PEM-URFC is considered complicated, it requires a material that could realize the oxygen evolution reaction (e.g. Ir, IrO₂, RuO₂) and oxygen reduction reaction (e.g. Pt, Pd, Ag) without affecting the electrochemical performance. In this doctoral thesis describe the synthesis of three-metallic material Pt_xRu_yIr_z using a chemical reduction method in order to change the atomic percentages between Ir and Pt, to obtain a solid solution and / or homogeneous mixtures between the three metals that benefits the electrocatalytic activity as bifunctional material. Five different atomic compositions referred as M1, M2, M3, M4 and M5 were synthesized. The electrocatalytic activity of each material was determined in a conventional cell of three electrodes, a platinum mesh was used as counter electrode, Ag/AgCl/KCl (sat'd) as reference electrode and 0.5 M de H₂SO₄ as electrolyte. Cyclic voltamperometry, linear sweep voltamperometry and rotating-disc electrode techniques were used for electrochemical analysis of materials in the oxygen evolution reaction and oxygen reduction reaction. It was evidenced in electrochemical tests that to high content of iridium in the Pt_xRu_yIr_z promoted the oxygen evolution reaction and to high content of platinum the oxygen reduction reaction. It was observed in M4 and M5 samples, a similar electrochemical behavior of only iridium, in carrying out only the interval of potential of the oxygen evolution. M1 and M2 samples showed similar electrochemical behavior of only platinum in the interval toward the oxygen reduction.

Using the same experimental conditions and the technical preparation method for Ru synthesis, similar that the $Pt_xRu_yIr_z$, it was found that Ru is an unstable material in the range of potential for oxygen evolution reaction. Diffraction X-ray, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy and energy disperses of X-rays for characterization structural, morphological and of composition for $Pt_xRu_yIr_z$ were used. A good electrocatalytic behavior was observed toward oxygen evolution and oxygen reduction reaction in the materials with solid solution formation by contraction of the crystalline network by substitution of Pt atoms for some Ir atoms and/ or Ru. It was determined that only a small percentage of iridium is necessary for inhibition of ruthenium corrosion. It was attributed that M2 has a better electrochemical behavior for oxygen evolution and oxygen reduction reaction.

A support material was used with the intention of diminishing the quantity of mass of the noble metal (electrocatalyst), i. e., a material with the superficial high area and conductive particles. The black coal type Vulcan XC-72 is used commonly in the PEM-FC as support. WO_3 is considered a more stable thermal support for the oxidation in comparison with Vulcan XC-72R. It was selected the M2 sample to be supported; a 30% weight of electrocatalysts and 70% weight support were considered. It was realized the mixtures of M2 with WO_3 and M2 with Vulcan, referred as M2-S WO_3 and M2-SVulcan, respectively. Also, it was realized the direct synthesis of electrocatalysts and support with $NaBH_4$ in the same proportions, referred as M2/S WO_3 y M2/SVulcan for the physical-chemistry and electrochemistry evaluations. The formation of clusters using the chemical reduction method did not permite a good dispersion of the electrocatalyst in the support, which does that it diminishes the electrocatalytic activity. In spite of the fact that it was achieved to support M2 with WO_3 using the chemical reduction method and HCl to control of pH, it remains the possibility of the dissolution by the interaction of the acid environment during its evaluation. It was obtained better results with the mixtures of M2-Support. It is found the formation of nanowires of Pt-Ru-Ir during the synthesis of $Pt_xRu_yIr_z$, however afther supported with WO_3 , it was more evident by molar excess of $NaBH_4$ as reducing agent.

The five three-metallic materials, as well as the M2-Support, were direct evaluated in a PEM-URFC to corroborate the results obtained. The materials were deposited on a Nafion® 115 perfluorosulfonic membrane across dewy warm to form the electrode of oxygen. For the electrode of hydrogen there was used 30 % of Pt supported with Vulcan XC-72 that was deposited on the diffuser (E-TEK, PEMEAS, Boston, USA) using paste method.

INDICE GENERAL

	Pág.
Resumen	vi
Abstract	ix
Índice de figuras	xvi
Índice de tablas	xxiii
Lista de símbolos y abreviaturas	xxv
Introducción	xxix
I. ANTECEDENTES	1
1.1 Introducción	1
1.2 Celdas regenerativas	2
1.3 Celda regenerativa unificada	5
1.4 Reacciones en una celda regenerativa unificada de membrana de intercambio protónico	10
1.4.1 Reacción de reducción del oxígeno	12
1.4.2 Reacción de evolución del oxígeno	14
1.5 Diseño del electrodo de oxígeno en una celda regenerativa unificada de membrana de intercambio protónico	16
1.5.1 Materiales electrocatalíticos bifuncionales	19
1.5.2 Materiales como soporte	22
1.6 Motivación y objetivos del proyecto de tesis	26

II. MÉTODOS Y PROCEDIMIENTOS	29	
2.1	Introducción	29
2.2	Síntesis de los electrocatalizadores	29
2.2.1	Síntesis del Pt _x Ru _y Ir _z mediante la variación de la composición	29
2.2.2	Síntesis del Pt _x Ru _y Ir _z /Soporte con Vulcan VXC-72 y WO ₃	32
2.3	Caracterización fisicoquímica de los electrocatalizadores	33
2.3.1	Difracción de rayos X	33
2.3.2	Microscopia electrónica de barrido	34
2.3.3	Microscopia electrónica de transmisión	34
2.3.4	Microanálisis químico por espectroscopia de energía dispersa de rayos X	35
2.3.5	Adsorción y desorción de nitrógeno	36
2.4	Técnicas electroquímicas	37
2.4.1	Preparación del electrodo de trabajo	37
2.4.2	Montaje del sistema experimental y caracterización del electrodo mediante las técnicas de voltamperometría cíclica y lineal	39
2.4.3	Cálculo de parámetros cinéticos	41
2.4.4	Electrodo de disco rotatorio para la reacción de reducción del oxígeno	44
2.5	Evaluación en la celda de membrana de intercambio protónico	47
2.5.1	Preparación del ensamble membrana electrodo	47
2.5.2	Evaluación electroquímica con la voltamperometría lineal	48
III. RESULTADOS EXPERIMENTALES DEL Pt_xRu_yIr_z	50	
31.	Introducción	50

3.2	Comparación del $Pt_xRu_yIr_z$ con Pt_xIr_z , Pt, Ru e Ir	51
3.2.1	Difracción de rayos-X	51
3.2.2	Microscopía electrónica de barrido y microanálisis químico por espectroscopia de energía dispersa de rayos X	59
3.2.3	Microscopía electrónica de transmisión	63
3.2.4	Isotermas de adsorción-desorción y superficie específica	66
3.2.5	Técnicas electroquímicas	68
3.2.6	Determinación de los parámetros cinéticos	75
3.3	Características del $Pt_xRu_yIr_z$ al variar la composición	80
3.3.1	Difracción de rayos-X	80
3.3.2	Microscopia electrónica de barrido	86
3.3.3	Micoanálisis químico por espectroscopia de dispersión de energía de rayos X, e identificación de fases por difracción de electrones	88
3.3.4	Isotermas de adsorción-desorción y superficie específica	91
3.3.5	Técnicas electroquímicas	92
3.3.6	Determinación de parámetros cinéticos y evaluación en celda	101
IV. RESULTADOS EXPERIMENTALES DEL $Pt_xRu_yIr_z$ /SOPORTE		108
4.1	Introducción	108
4.2	$Pt_xRu_yIr_z/WO_3$	108
4.3	$Pt_xRu_yIr_z/vulcan$	113
4.4	Técnicas electroquímicas	116
V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES		124
5.1	Conclusiones generales	124
5.2	Recomendaciones y trabajo a futuro	129

PUBLICACIONES	130
PARTICIPACIÓN EN CONGRESOS	131
ANEXO A	132
A.1 Técnicas Físicoquímicas	132
A.1.1 Difracción de rayos X	132
A.1.2 Microscopio electrónico de barrido	133
A.1.3 Microscopio electrónico de transmisión	135
A.1.4 Espectroscopia de energía dispersa de rayos X	138
A.1.5 Adsorción de nitrógeno: area superficial	140
A.2 Cinética del electrodo	143
A.2.1 Etapas que puedan limitar un proceso electroquímico.	145
A.2.2 Transferencia de electrones	146
A.3 Técnicas electroquímicas	153
A.3.1 Voltamperometría cíclica y lineal	154
A.3.2 Electrodo de disco rotatorio	156
ANEXO B	162
B.1 Indexación de las muestras	162
BIBLIOGRAFÍA	174

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1	Diagrama de las características de las diferentes tecnologías (FC, electrolizador y almacenamiento) que pueden formar un sistema RFC.	3
Figura 1.2	Componentes de un sistema regenerativo de celda de combustible [Modificado de Mittelsteadt Corky, 2011]. (a) Celda de combustible regenerativa separando el modo de electrolizador y celda de combustible, y (b) celda de combustible regenerativa unificada; una sola celda electroquímica que funciona en modo de electrolizador y en modo de celda de combustible.	4
Figura 1.3	Principales componentes de una celda de combustible tipo PEM.	6
Figura 1.4	Estructura de la Membrana: Nafion®117.	7
Figura 1.5	Representación de las reacciones electroquímicas que se llevan a cabo en una URFC tipo PEM en el modo de electrolizador y modo FC.	11
Figura 1.6	Esquemas de diseño del electrodo de oxígeno. (a) Una capa electrocatalítica con un material bifuncional para la función de reducción y evolución del oxígeno, (b) doble capa electrocatalítica, donde el material para la evolución se encuentra cerca de la membrana y el material para la reducción del oxígeno después de éste. (c) Capa electrocatalítica segmentada.	18
Figura 2.1	Fotografía del proceso de síntesis del $Pt_xRu_yIr_z$. (a) Durante la disolución de las sales acuosas y añadidura del agente reductor y (b) durante el filtrado y lavado.	31
Figura 2.2	Electrodo de trabajo (E_{WE}) utilizado para la caracterización electroquímica en una celda convencional de tres electrodos.	38
Figura 2.3	Imágenes del proceso de la preparación de la tinta electrocatalítica y depósito sobre el E_{WE}	38
Figura 2.4	Esquema del montaje de la celda electroquímica de tres electrodos con doble pared conectado a un recirculador de agua para mantener la temperatura constante, así como, la conexión de la celda a la instrumentación para la evaluación electroquímica del electrodo de trabajo.	39
Figura 2.5	Sistema electroquímico con la conexión del electrodo de trabajo al equipo de electrodo disco rotatorio tipo Pine Analytical Rotator (EG&G	45

	PARC model 616).	
Figura 2.6	Equipo utilizado para evaluar los materiales electrocatalíticos en una (a) celda PEM en el modo de celda de combustible y modo electrolizador (URFC). (b) PGSAT 302 Autolab arriba y Booster 20 A Autolab abajo y (c) Estación de prueba PSCompucell y PSDM conectados a la celda PEM	49
Figura 3.1	Patrón de DRX del Pt, Ir y Ru en donde (a) corresponde al Pt y donde se superpone la tarjeta JCPDS del Pt, (b) corresponde al Ir y se superpone el JCPDS del Ir y (c) corresponde el Ru junto con la tarjeta JCPDS del Ru.	52
Figura 3.2	Patrón de DRX de (a) Muestra M6 correspondiente al material bimetalico Pt_xIr_z (b) Muestra M1, material trimetalico $Pt_xRu_yIr_z$ y (c) Muestra Mm, mezcla de Pt, Ru e Ir en las proporciones de M1. Así mismo, los patrones estandar correspondientes a las tarjetas de, IrPt [JCPDS 01-0719289], Pt [JCPDS 04-0802], Ru [JCPDS 06-0663] y al Ir [JCPDS 06-0598]	54
Figura 3.3	Imágenes del HRSEM de la muestra M6 (Pt_xIr_z) a través de los electrones secundarios	59
Figura 3.4	Imágenes del HRSEM de la muestra M1 ($Pt_xRu_yIr_z$) por medio de electrones secundarios	60
Figura 3.5	Micrografías de las muestras (a) M6, (b) M1 y (c) Mm por medio de electrones retrodispersados	61
Figura 3.6	Espectros de rayos X por EDS de las muestra M6 y M1.	62
Figura 3.7	Imágenes de TEM de la muestra M6 en (a) modalidad de campo claro y en el (b) patrón de difracción de electrones.	63
Figura 3.8	Imágenes de TEM de la muestra M1 en (a) modalidad de campo claro y en (b) patrón de difracción de electrones	64
Figura 3.9	Imágenes de HRTEM de la muestra M1. (a) Nanopartículas, (b) partículas aglomeradas, (c) nanoalambre, (d) Formación de una macla	65
Figura 3.10	Isotermas de adsorción-desorción del nitrógeno de las muestras (a) M6 y (b) M1.	66
Figura 3.11	Voltamperogramas cíclicos de las muestras (a) M6 con Pt y (b) M6 con Ir en 0.5 M H_2SO_4 .	69
Figura 3.12	Voltamperogramas cíclicos de (a) la muestra M6 con la muestra M1 y (b) la muestra M1 con Ru en 0.5 M H_2SO_4 .	70
Figura 3.13	Voltamperogramas cíclicos de las muestras (a) M6 comparado con la M1, y al (b) carbón vítreo comparado con la muestra de Ru, en 0.5 M	71

	H ₂ SO ₄ después de haber sido sometidos a un potencial de 1.6 V.	
Figura 3.14	Voltamperogramas lineales para la RRO en las muestras (a) M6 y (c) M1. Voltamperogramas lineales para la REO en (b) M6 y (d) M1 en una secuencia de RRO a REO en un medio ácido de 0.5 M de H ₂ SO ₄ . A representa la primera prueba RRO a REO, B la repetición RRO-REO y C la segunda repetición RRO-REO.	73
Figura 3.15	Voltamperogramas cíclicos de las muestras M1 y M6 en el (a) y (b) intervalo de potencial para la REO y (b) y (c) en el intervalo de potencial para la RRO en 0.5 M de H ₂ SO ₄ .	75
Figura 3.16	Curvas potencial-corriente del EDR de las muestras (a) M1 y la (b) M6 en H ₂ SO ₄ a 0.5M.	76
Figura 3.17	Gráficos de Koutecky Levich de las muestra (a) M1 a potenciales de 0.37, 0.31, 0.25 y 0.19 V (vs. ENH) y de la muestra (b) M6 a potenciales de 0.50, 0.41, 0.33, y 0.23 V (vs ENH).	77
Figura 3.18	Gráficos de corriente cinética promedio corregida con respecto al potencial para los electrodos (a) M1 y (b) M6.	78
Figura 3.19	Gráficos de Tafel corregidos por el transporte de masa para los electrodos formados con (a) M1y (b) M6.	79
Figura 3.20	Patrón de DRX del Pt _x Ru _y Ir _z en cinco diferentes relaciones atómicas, M1, M2, M3, M4, M5.	82
Figura 3.21	Micrografías del Pt _x Ru _y Ir _z en cinco diferentes relaciones atómicas, (a) M1, (b) M2, (c) M3, (d) M4 y (e) M5.	86
Figura 3.22	Micrografías del Pt _x Ru _y Ir _z en cinco diferentes relaciones atómicas, (a) M1, (b) M2, (c) M3, (d) M4 y (e) M5 por electrones retrodispersados.	88
Figura 3.23	Imagen de la muestra M2 obtenida con el microscopio de transmisión JEOL JSM-2200	90
Figura 3.24	Imágenes y patrón de difracción de electrones de la muestra M2 obtenidos con el microscopio de transmisión JEOL JSM-2200	90
Figura 3.25	Isotermas de adsorción-desorción del nitrógeno en cinco diferentes composiciones del Pt _x Ru _y Ir _z , designadas como (a) M1, (b) M2, (c) M3, (d) M4 y (e) M5.	91
Figura 3.26	Voltamperometrías cíclicas del Pt _x Ru _y Ir _z en cinco diferentes composiciones designadas como M1, M2, M3, M4 y M5, a una velocidad de barrido de 20 mV/s en 0.5 M de H ₂ SO ₄ .	93
Figura 3.27	Voltamperometrías cíclicas del Pt _x Ru _y Ir _z en diferentes composiciones designadas como M1, M2, M3, M4 y M5, a una velocidad de barrido de 20 mV/s en 0.5 M de H ₂ SO ₄ después de haber sido sometidos a un	94

	potencial de 1.6 V.	
Figura 3.28	Voltamperogramas lineales del $Pt_xRu_yIr_z$ en cinco composiciones designadas como M1, M2, M3, M4 y M5 en una secuencia de intervalos de potenciales para la RRO seguido en los de la REO en un medio ácido de 0.5 M de H_2SO_4 . A es la primera secuencia, B la segunda secuencia y C la tercera secuencia.	97
Figura 3.29	Voltamperogramas cíclicos del $Pt_xRu_yIr_z$ en cinco composiciones, designadas como M1, M2, M3, M4 y M5 en un intervalo de potencial para la REO. (a) Corresponde al segundo ciclo, (b) al ciclo 150 y (c) al ciclo 300.	99
Figura 3.30	Voltamperogramas cíclicos del $Pt_xRu_yIr_z$ en cinco composiciones, designadas como M1, M2, M3, M4 y M5 en un intervalo de potencial para la RRO. (a) Corresponde al segundo ciclo, (b) al ciclo 150 y (c) al ciclo 300.	101
Figura 3.31	Curvas de potencial-corriente del $Pt_xRu_yIr_z$ en cinco composiciones M1, M2, M3, M4 y M5 a (a) 0 rpm y (b) 1000 rpm.	102
Figura 3.32	Gráficos de la corriente cinética promedio corregida con respecto al potencial del $Pt_xRu_yIr_z$ en cinco composiciones M1, M2, M3, M4 y M5. (a) Representa la condición 1 experimental A, sin haber sometido a la REO y (b) representa la condición 2 experimental B, después de haber sometido al electrodo a la REO.	103
Figura 3.33	Gráficos de Tafel corregidos por el transporte de masa del $Pt_xRu_yIr_z$ en cinco composiciones M1, M2, M3, M4 y M5 donde (a) representa la primer condición experimental A, sin haber sometido a electrodo a la REO y (b) representa la segunda condición B, después de haber sometido a la REO.	104
Figura 3.34	Curvas corriente-potencial del $Pt_xRu_yIr_z$ en una PEMFC con $T_{celda}=T_{gases}=80^\circ C$, $P_{O_2}=30$ psi, flujo $O_2/H_2 = 100/50$ ml/min; donde (a) representa la evaluación del material sin haber considerado el modo de electrólisis (A) y (b) considerando que el material ha sido expuesto al modo de electrólisis (AA). M1, M2, M3, M4 y M5 corresponden a las diferentes composiciones del $Pt_xRu_yIr_z$.	106
Figura 3.35	Curvas corriente-potencial del $Pt_xRu_yIr_z$ en cinco composiciones M1, M2, M3, M4 y M5 en un Electrolizador tipo PEM $T_{celda}=T_{agua}=80^\circ C$, $P_{O_2}=30$ psi, flujo = 5 ml H_2O /min.	107
Figura 4.1	Patrón de DRX de la muestra M2/ SWO_3 antes y después de un tratamiento térmico a $200^\circ C$, y la tarjeta del patrón de difracción del RuO_2 [JCPDS 40-1290].	109
Figura 4.2	Patrón de DRX de la muestra M2/ SWO_3 antes y después de un tratamiento a $200^\circ C$ y controlando el pH durante la preparación, así	110

	como el difractograma M2-SWO ₃ y el patrón de difracción del WO ₃ [JCPDS 20-1324], Ru [JCPDS -46-1044], Pt [JCPDS 04-0802], e Ir [JCPDS 46-1044].	
Figura 4.3	Micrografías de las muestras (a) M2/SWO ₃ y (b) M2-SWO ₃ , por medio de electrones secundarios.	112
Figura 4.4	Micrografías de las muestras (a) M2-SWO ₃ , (b) M2/WO ₃ y (c) M2/WO ₃ con HCl, 50 kX con electrones retrodispersados.	113
Figura 4.5	Patrón de DRX de la muestra M2 con Vulcan y las tarjetas de DRX del Pt [JCPDS 04-0802], Ir [JCPDS 46-1044], RuO ₂ [JCPDS 40-1290] y IrPt [01-071-9289].	114
Figura 4.6	Micrografías obtenidas por medio de electrones secundarios de las muestras (a) M2/SVulcan y (b) M2-SVulcan.	114
Figura 4.7	Micrografías obtenidas por electrones retrodispersados de las muestras (a) M2-SVulcan y (b) M2/Vulcan.	115
Figura 4.8	Micrografías de la muestra M2 /SVulcan obtenidas con el Microscopio JEOL modelo JEM-2200FS.	116
Figura 4.9	Voltamperometrías cíclicas de M2/SWO ₃ (utilizando HCl) y M2/SVulcan a una velocidad de barrido de 10 mV/s en 0.5 M de H ₂ SO ₄ .	117
Figura 4.10	Voltamperogramas lineales de las muestras M2/SVulcan y M2/SWO ₃ en los intervalos de potenciales hacia (a), (b) la REO y (b), (d) la RRO. Las pruebas se realizaron en una secuencia de RRO seguido de la REO en medio ácido de 0.5M de H ₂ SO ₄ a 5 mVs ⁻¹ , donde A es la primera secuencia, B segunda secuencia y C tercera secuencia.	118
Figura 4.11	Voltamperogramas del (a) M2/SVulcan y del (b) M2/WO ₃ a varios ciclos en 0.5 M de H ₂ SO ₄ en el intervalo de potencial para la REO.	120
Figura 4.12	Voltamperogramas del (a) M2/SVulcan y de (b) M2/SWO ₃ a varios ciclos en 0.5 M de H ₂ SO ₄ en el intervalo de potencial para la RRO	121
Figura 4.13	Curvas de potencial-corriente de las muestras (a) M2/SVulcan y (b) M2/SWO ₃ en el intervalo de potencial para la RRO en 0.5 M H ₂ SO ₄ y a una velocidad de barrido de 5 mV·s ⁻¹ con el EDR.	122
Figura 4.14	Curvas de potencial-corriente de la muestras M2/SVulcan, M2/SWO ₃ , así como las mezclas físicas M2-SWO ₃ y M2-SVulcan, en un electrolizador tipo PEM con T _{celda} =T _{agua} =80°C, P _{O2} =30 psi, flujo =5 ml H ₂ O/min; y en una PEMFC con T _{celda} =T _{gases} =80°C, P _{O2} =30 psi, flujo O ₂ /H ₂ =100/50 ml/min.	123
Figura A.1	Difracción de rayos X por los planos de un cristal	133

Figura A.2	(a) Fotografía de un Microscopio Electrónico de Barrido. (b) Ilustración de los componentes del microscopio y trayecto del haz de electrones del Microscopio Electrónico de Barrido [tomado de Universidad de Alicante. Técnicas instrumentales en el análisis de superficies (s. f.)]	134
Figura A.3	Esquema del microscopio electrónico de transmisión.	134
Figura A.4	Formación de imagen en (a) campo claro, (b) campos oscuro y (c) a través del haz transmitido	136
Figura A.5	Obtención del diagrama de difracción de electrones	138
Figura A.6	Interacción del electrón incidente proveniente del microscopio electrónico de barrido (Modelo de Bohr) (b) Representación de los niveles energéticos en un átomo [Martínez, Tellez, A., 2012]	139
Figura A.7	Componentes principales de un espectrómetro [Universidad de Alicante. Técnicas instrumentales en el análisis de superficies ...]	140
Figura A.8	Tipos de isothermas de adsorción (ISO 15901-2: 2006).	141
Figura A.9	Tipos de ciclos de histéresis (Norma ISO 15901-2:2006)	142
Figura A.10	Esquema simplificado de la doble capa electrificada cerca de una superficie electródica cargada negativamente [Walsh, Frank., 2000]	144
Figura A.11	Representación esquemática de los procesos que ocurren en los alrededores del electrodo	145
Figura A.12	Curva corriente-sobrepotencial para una reacción electroquímica [Walsh, Frank, 2000].	148
Figura A.13	Efecto del valor de la densidad de corriente de intercambio, i_0 en el sobrepotencial de activación requerido para obtener una corriente faradaica [J. Bard, L.R, 2000].	151
Figura A.14	Representación esquemática de la variación de la energía libre en función de la coordenada de reacción.	152
Figura A.15	(a) Perfil potencial-tiempo usado en la voltamperometría cíclica. (b) Celda electroquímica de tres electrodos y (c) voltamperometría cíclica de un proceso electroquímico.	155
Figura A.16	Perfil potencial-tiempo usado en la voltamperometría lineal.	155
Figura A.17	(a) Electrodo de disco rotatorio. Sólo la superficie de la base pulida de electrodo, que típicamente tiene un diámetro de 5 mm, está en contacto con la disolución. (b) Perfil esquemático de concentración de un analito junto a la superficie del electrodo de disco rotatorio, cuando el potencial es suficientemente grande para reducir la concentración del analito	157

hasta 0 en la superficie del electrodo [Daniel C Harris, 2007].

Figura A.18	Forma de las curvas de polarización en un EDR. Región 1, controlada por el transporte de masa. Región 2, control mixto, transferencia electrónica y el transporte de masa están presentes. Región 3, controlada por transferencia electrónica.	160
Figura B.1	Pasos a seguir para la obtención de una microfotografía digital. (a) Disminución del número de píxeles después de escanear, (b) alineación de los píxeles en toda la imagen.	162
Figura B.2	Procedimiento para la filtración de imágenes y análisis de distancias del patrón de difracción con el Software Digital Micrograph.	163
Figura B.3	Algunas de las micrografías obtenidas con el JEOL 2010FEG FASTEM del M1 para el análisis de distancias interplanares.	166
Figura B.4	Procedimiento para el cálculo de las distancias interplanares con el software Digital Micrograph TM 3.7.0., en las microfografías obtenidas por el equipo JEOL 2010FEG FASTEM	167
Figura B.5	Indexación de patrones de difracción de zonas de alta y baja densidad de la muestra M2.	171

ÍNDICE DE TABLAS

2.1	Relaciones atómicas propuestas para la síntesis del material trimetálico $Pt_xRu_yIr_z$	30
2.2	Cantidades utilizadas para la preparación de las soluciones precursoras.	31
3.1	Resultados del análisis de los difractogramas con el equipo Rigaku DMAX-2200 $CuK\alpha$ ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) y el software Jade 6.5.	58
3.2	Resultados del análisis por EDS de las muestras M1 y M6.	62
3.3	Resultados del área superficial de la muestra M1 y M6 con el método de BET.	67
3.4	Parámetros cinéticos obtenidos en las muestra M1 y de la M6 calculado a partir de las pendientes de Tafel.	79
3.5	Resultados del análisis de los difractogramas de las cinco composiciones del $Pt_xRu_yIr_z$ con el equipo Rigaku DMAX-2200 $CuK\alpha$ ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) y el software Jade 6.5.	83
3.6	Resultados del análisis por EDS a diversas composiciones del $Pt_xRu_yIr_z$.	89
3.7	Resultados del área superficial al variar la composición del $Pt_xRu_yIr_z$ con BET.	92
3.8	Valores obtenidos de los voltamperogramas lineales, en el intervalo de potencial para la RRO en un medio de H_2SO_4 a 0.5 M. Donde A corresponde a la primera prueba, B a la segunda prueba después de haber aplicado el intervalo de potencial para la REO y C es la tercera prueba.	98
3.9	Valores obtenidos de los voltamperogramass lineales, en el intervalo de potencial para la REO en un medio de H_2SO_4 a 0.5 M. Donde A corresponde a la primera prueba, B la segunda prueba y C la tercera prueba.	98
3.10	Parámetros cinéticos del $Pt_xRu_yIr_z$ calculado a partir de las pendientes de Tafel.	105
4.1	Resultados obtenidos del análisis químico por espectroscopia de energía dispersa de M2/SWO ₃ sin y con la adición del HCl para controlar el pH.	111
4.2	Resultados del análisis químico por espectroscopia de energía dispersa de la muestra M2/SVulcan preparado por reducción química.	115
4.3	Resultados de los electrodos en un medio de H_2SO_4 a 0.5 M, en una secuencia de primero la RRO seguido de la REO, donde A es la primera	119

	secuencia, <i>B</i> segunda secuencia y <i>C</i> tercera secuencia	
A.1	Clasificación de poros de la IUPAC (Norma ISO 15901-2)	143
B.1	Resultados del análisis del patrón de difracción de la muestra M6 con el microscopio JEOL JEM 1200EX y el software Digital Micrograph™ 3.7.0.	164
B.2	Resultados del análisis del patrón de difracción de la muestra M1 con el microscopio JEOL JEM 1200EX y el software Digital Micrograph™ 3.7.0.	165
B.3	Resultados del análisis de las micrografías de la muestra M1 con el microscopio JEOL 2010FEG FASTEM y el software Digital Micrograph™ 3.7.0.	169
B.4	Resultados del análisis de las distancias de la muestra M2 con el software Digital Micrograph y el microscopio JEM-2200FS	172

LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

<i>Abreviatura</i>		<i>Descripción</i>
AFC	Alkaline Fuel Cell	Celda de Combustible Alcalina
BET	Brunauer-Emmett-Teller	
BF	Bright Field	Formación de una imagen en microscopia en campo claro
CE	Counter Electrode	Contra electrodo
CV	Cyclic Voltammetry	Voltamperometría Cíclica
DF	Dark Field	Formación de una imagen en microscopia electrónica de transmisión en Campo oscuro,
DRX	X Ray Diffraction (XRD)	Difracción de Rayos X
EDR	Rotating Disk Electrode	Electrodo de Disco Rotatorio
EDS	Energy Dispersive X-Ray Microanalysis	Espectrómetro de energía dispersa de rayos X
ENH	Normal Hydrogen Electrode	Electrodo Normal de Hidrógeno
FC	Fuel Cell	Celda de Combustible
FFT	Fast Fourier Transform	Transformada de Fourier
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards	Estándares de difracción
LSV	Linear Sweep Voltammetry	Voltamperometría Lineal (VL)
MEA	Membrane Electrode Assembly	Ensamble Membrana Electrodo
OCP	Open Circuit Potential	Potencial a Circuito Abierto
PEM	PEM, Polymer Electrolyte Membrane, o Proton Exchange Membrane	Membrana de Intercambio de Protones
PSA,	Perfluorinated Sulfonic Acid	Ácido Sulfónico Perfluorado

PTFE o Teflón	-	Politetrafluoroetileno
REO	Oxygen Evolution Reaction (OER)	Reacción de Evolución del Oxígeno
RE	Reference Electrode	Electrodo de Referencia
REH	Hydrogen Evolution Reaction (HER)	Reacción de Evolución del Hidrógeno
RFC	Regenerative Fuel Cell	Celda de Combustible Regenerativa
ROH	Oxygen Oxidation Reaction	Reacción de Oxidación del Hidrógeno ROH
RPM-rpm	Revolutions per Minute	Revoluciones por Minuto
RRO	Oxygen Reduction Reaction (ORR)	Reacción de Reducción del Oxígeno
SEM	Scanning Electron Microscopy	Microscopía Electronica de Barrido
SOE	Solid Oxide Electrolyte	Electrolito de Óxido Sólido
STEM	Scanning Transmission Electron Microscope	Microscopía Electronica de Transmission y de Barrido
TEM	Transmission Electron Microscopy	Microscopía Electrónica de Transmisión
TPB	Triple Phase Boundary	Frontera de Triple Fase
URFC	Unitized Regenerative Fuel Cell	Celda de Combustible Regenerativa Unificada
WE	Working Electrode	Electrodo de trabajo

Símbolo

Descripción

i_a y i_c	Se refieren a valores de corriente catódica y anódica en una reacción electroquímica
A	Área del electrodo de trabajo
a	Valor del sobrepotencial por unidad de densidad de corriente
B	Pendiente de Levich
b	Pendiente de Tafel
c	Concentración del oxígeno disuelto en el electrolito ($1.5 \times 10^{-5} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

C_j	Concentración de la especie j en solución
C_O y C_R	Concentraciones en el seno de la solución
$C_O(x, t)$	Concentración de las especies reactivas en función de la distancia "x" a partir de la superficie y el tiempo t .
d_{hkl}	Distancia entre planos atómicos
D_j	Coefficiente de difusión
E	Potencial de Equilibrio en una reacción Electroquímica
E°	Potencial estándar a 1 atm y 25 °C
E_r	Potencial reversible
F	Constante de Faraday (96,485 coulombios)
i_{exp}	Corriente obtenida experimentalmente
i_k	Corriente cinética
i_{lim}	Corriente límite
i_o	Corriente de intercambio, que representa los electrones transferidos en la interfase electrodo-electrolito al equilibrio
k°	Constante de la velocidad estándar ($k_R = k_{O=} k^\circ$)
K_R y k_O	Constantes de velocidad de reducción y de oxidación respectivamente
L	Distancia sobre la cual el patrón es proyectado
n	Número de electrones transferidos
R	Constante de los gases ideales ($8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)
r	Distancia de origen del patrón de difracción, 000
T	Temperatura absoluta
ν	Viscosidad cinemática del H_2SO_4 0.5 M ($1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
V_{Ox}	Velocidad de la reacción de oxidación
V_{red}	Velocidad de la reacción de reducción
w	Velocidad de rotación del electrodo
α	Coefficiente de transferencia electrónica que mide la simetría de la curva de energía libre en el estado de transición durante la transferencia de un electrón.

	(varía de 0 a 1)
β	Factor de simetría
δ	Distancia del electrodo
ΔG	Energía libre
η	Sobrepotencial que se define como la diferencia entre el potencial del electrodo y el potencial de equilibrio de la reacción en estudio
λL	Constante de la cámara del equipo TEM dado por manufactura

INTRODUCCIÓN

Una Celda de Combustible Regenerativa Unificada (URFC por sus siglas en inglés, Unitized Regenerative Fuel Cell) es una celda electroquímica que puede operar en dos modos, como Electrolizador y como Celda de Combustible (FC, Fuel Cell). En el modo de Electrolizador, se generan los gases de hidrógeno y de oxígeno que son almacenados por separado, para después ser consumidos en la misma celda, operando en el modo FC y de esta manera producir electricidad. Una URFC es un dispositivo de generación de energía con aplicaciones en el uso doméstico, transporte y espacial. Por el tipo de componentes utilizados, platos colectores, sellos, difusores de gas, capa electrocatalítica y membrana de intercambio iónico y el manejo a temperatura ambiente, se considera más apropiado el uso de la URFC del tipo de membrana de intercambio protónico (PEM Polymer Electrolyte Membrane). A pesar de las investigaciones y la implementación de medidas para mejorar el diseño de los electrolizadores y FC tipo PEM, se considera a la URFC-PEM como una tecnología de desarrollo reciente. La clave del funcionamiento de la URFC-PEM, es el uso de electrocatalizadores bi-funcionales, es decir, aquellos materiales capaces de realizar eficientemente la reacción de reducción del oxígeno (en el modo FC) y la oxidación del agua (en el modo de electrolizador). Actualmente, los materiales electrocatalíticos empleados para la reducción de O_2 han demostrado poca actividad electrocatalítica para la oxidación del agua (evolución del O_2) por lo contrario, los electrocatalizadores usados para la oxidación del agua presentan nula actividad para la reacción de reducción del O_2 , entre la poca estabilidad a sufrir corrosión a altos potenciales. Debido a estas restricciones, el universo de materiales que pueden ser empleados en una URFC-PEM se reduce.

En este trabajo se sintetizó el material trimetálico $Pt_xRu_yIr_z$ empleando la técnica de reducción química variando los porcentajes atómicos entre el Ir y el Pt, para obtener una solución sólida y/o mezcla de fases homogéneas entre los tres metales que beneficie la actividad

electrocatalítica como material bifuncional. Para ello, en una celda convencional de tres electrodos se evaluaron electroquímicamente y se determinaron parámetros cinéticos, ya que, al evaluar directamente en una celda URFC-PEM genera más variables en el análisis del material. Así mismo, se seleccionó la composición del $Pt_xRu_yIr_z$ con mejor desempeño electroquímico para ser soportado con otro material de selección: Vulcan VXC-72 y WO_3 , siguiendo la técnica de preparación por reducción química y caracterización físico química, como electroquímica.

El contenido de la tesis se ha dividido en 5 capítulos. En el capítulo I se describen todos los antecedentes necesarios para la comprensión de los sistemas URFC, haciendo énfasis en la utilización de los materiales adecuados para el sistema. Por lo que, en él se encontrará la sección de motivación y objetivos del proyecto de tesis, así como, el estado del arte y características de los materiales usados para la reacción de reducción y evolución del oxígeno.

En el capítulo II se mencionan todos los procedimientos, materiales y equipos necesarios para la preparación y caracterización de los materiales electrocatalíticos en un sistema convencional de tres electrodos, así como la preparación para la aplicación en una URFC-PEM.

En el capítulo III, se analizan y discuten los resultados obtenidos del material trimetálico $Pt_xRu_yIr_z$ al variar el porcentaje atómico del Pt e Ir en la preparación, así como, la evaluación en una celda convencional de tres electrodos. Sólo se realizó la variación en el contenido de Pt e Ir, debido a que estos dos, son materiales considerados para llevar a cabo sólo la reacción de reducción u oxidación del agua, respectivamente, mientras que el Ru ha sido considerado en la evaluación de ambas reacciones. En el análisis de estos materiales, no sólo se realizó la caracterización electroquímica, sino también la caracterización físico-química, con la cual se permite mejorar la discusión electroquímica de los materiales.

El capítulo IV consiste en el análisis del material trimetálico con mejor comportamiento electroquímico, el cual fue soportado con Vulcan VXC-72 y WO_3 .

En el capítulo V se presentan las conclusiones obtenidas del análisis y los métodos utilizados para la fabricación del $\text{Pt}_x\text{Ru}_y\text{Ir}_z$, así como del uso de los materiales VXC-72 y WO_3 .

Se propone el trabajo futuro a seguir para mejorar la propuesta de esta investigación. Como último, se agregaron dos anexos: en el anexo A se describe la teoría necesaria utilizada en las caracterizaciones fisicoquímicas, así como, electroquímicas; y en el Anexo B, el procedimiento detallado de la caracterización por la técnica de microscopia electrónica de transmisión.

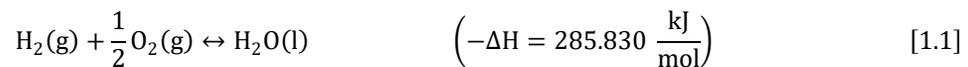
I. ANTECEDENTES

1.1 Introducción

La energía eléctrica proveniente de las fuentes renovables (como la solar, eólica y la hidráulica) reducen potencialmente las emisiones de CO₂ y diversos gases de efecto invernadero. Sin embargo, los sistemas eléctricos que aprovechan estas fuentes son intermitentes, es decir, dependen de las condiciones climatológicas. Esta incertidumbre en el suministro de energía ha sido eliminada utilizando un sistema de almacenamiento de energía [N. Armaroli y V. Balzani, 2007; Z. Yang, *et. al.* 2011]. Una opción para los sistemas de almacenamiento ha sido el uso de baterías. No obstante, al evaluar las técnicas de almacenamiento electroquímico, se ha concluido que las baterías de litio tienen una densidad de energía teórica con un valor de 1.55 kW·h·kg⁻¹, que en la práctica sólo alcanza un valor de 220 Wh·kg⁻¹ [Beck F. and Rüetschi P., 2000]. Por otro lado, se ha demostrado que la densidad de energía almacenada en el hidrógeno supera a la proporcionada por las baterías de litio con una densidad de 33.3 kW·h·kg⁻¹ y en términos de volumen con 2.75 kW·h·m⁻³. La densidad de energía almacenada en el hidrógeno es 20 veces más alta con respecto a la de las mejores baterías reportadas [Müller M., 2012].

El hidrógeno ha sido considerado como rentable y altamente eficiente para su explotación en las Celdas de Combustibles (FC, por sus siglas en inglés Fuel Cell) [Cost L. 2001]. La FC es un dispositivo electroquímico que convierte la energía química de una reacción directamente en energía eléctrica y calor. La posibilidad de almacenar hidrógeno y oxígeno con alta energía específica, además de una alta eficiencia de conversión a energía eléctrica, es una gran oportunidad para el uso de Sistemas de Celdas de Combustibles Regenerativas (RFC, por siglas en inglés "Regenerative Fuel Cell o Reverse Fuel Cell") como suministro de energía [M. Warshay y

P.R. Prokopius, 1990; Baldwin R. *et. al.*, 1990; Zhigang, S., *et. al.*, 1999]. Un sistema RFC consiste de dos modalidades de funcionamiento: el de una FC y un Electrolizador. El sistema transporta agua a una celda electroquímica, que por medio de una corriente se logra disociar el agua en hidrógeno y oxígeno, que es el modo del Electrolizador, para después invertir la reacción, generando agua y electricidad en el modo FC. La reacción global que se lleva a cabo se muestra en la ecuación [1.1].



Los sistemas RFC comparados con las “baterías recargables”, tienen la ventaja de almacenar externamente al hidrógeno como portador de energía, por lo que el contenido de energía almacenada y la potencia máxima del sistema son independientes [Smith, W., 2000]. Un sistema RFC almacena energía a largo plazo y tiene una densidad de energía desde 0.4 a 1 kWh·kg⁻¹ comparado con las baterías recargables de Ni/MH [Mitslitsky, F., *et. al.*, 1999; Bolwin, k, 1992]. Un sistema RFC es más ligero que las baterías [Kinoshita K., 1992]; tiene la desventaja de ser menos eficiente comparado con las baterías (60% con respecto al 80% respectivamente).

1.2 Celdas regenerativas

En los procesos industriales de la década de 1920, se sitúa el desarrollo de los electrolizadores alcalinos [Dohmen, A., 1917; Noeggerath, J., 1930], posteriormente en los años 1930 y 1940 se implementaron las Celdas de Combustible Alcalinas (AFC, Alkaline Fuel Cells) por lo que la energía producida por las AFC, generó la primera idea de utilizar un sistema RFC [Bacon F. T., 1969]. De las diferentes tecnologías que hay en las FC y electrolizadores, varios dispositivos han sido evaluados para ser conectados y formar un sistema RFC: (i) combinación de un electrolizador y FC ambos alcalinos, (ii) un electrolizador y FC de Membrana de Intercambio

Protónico (PEM, Polymer Electrolyte Membrane, o Proton Exchange Membrane), (iii) combinación de Celdas de Electrolito de Óxido Sólido (SOE, Solid Oxide Electrolyte), (iv) utilización de sistemas híbridos, es decir, conectar una FC alcalina y un electrolizador PEM. [Dutta, S., 1990]. En la Figura 1.1 se muestra un diagrama de las diferentes tecnologías (FC, Electrolizador y Almacenamiento) que pueden conformar un sistema RFC. El electrolizador y FC, se clasifican de acuerdo al electrolito empleado como: Alcalino, PEM y SOE. La diferencia en cada uno de ellos, radica en la forma de transferir el ion para llevar a cabo la reacción de la ecuación [1.1] y su temperatura de operación. Un sistema alcalino utiliza al ion OH^- a temperaturas entre 60 a 120 °C, en los PEM al ion H^+ en temperaturas entre 20 a 100°C de operación y los SOE con O^{2-} utilizan temperaturas desde 700 a 1000°C [Müller M., 2012].

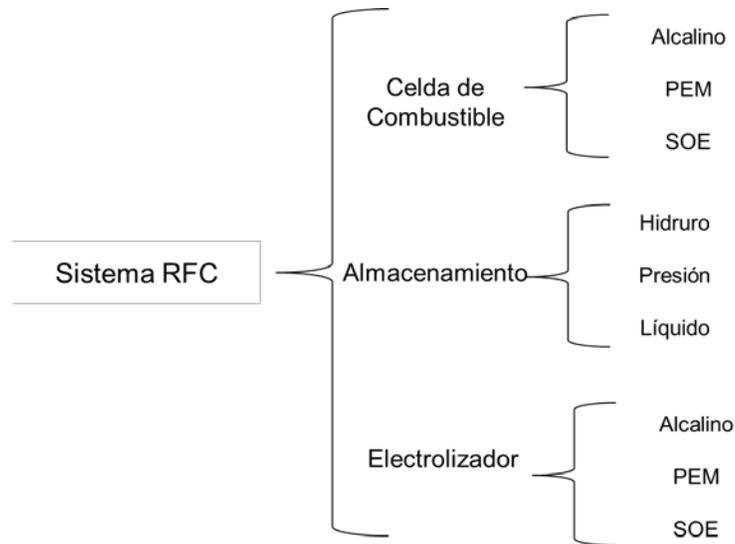


Figura 1.1.- Diagrama de las características de las diferentes tecnologías (FC, electrolizador y almacenamiento) que pueden conformar un sistema RFC.

Por otro lado, las técnicas de almacenamiento del hidrógeno son clasificadas en líquido, presurizado y por medio de hidruros de metal [Sherif, S.A., *et. al.*, 2005]. Se considera el almacenamiento del oxígeno cuando el aire no es disponible en el ambiente, como lo es en el espacio. La sustitución del oxígeno por el aire reduce el peso y costo de los sistemas RFC.

En las evaluaciones llevadas a cabo en las diferentes tecnologías que conforman una RFC, se ha considerado dos diseños conceptuales: uno de ellos, es un sistema compuesto de una FC acoplada a un electrolizador como de muestra en la Figura 1.2 (a), y el otro es un sistema con una sola celda electroquímica, como se muestra en la Figura 1.2 (b), que funciona en modo de FC para generar electricidad y el modo de electrolizador para producir hidrógeno y oxígeno, en éste, los gases generados son consumidos en el modo de celda. Este último concepto se conoce como Celda de Combustible Regenerativa Unificada (URFC, Unitized Regenerative Fuel Cell); tiene la ventaja de reducir el número de componentes del sistema, como se puede observar en la Figura 1.2, por lo tanto, disminuye el peso y costo comparada a la celda regenerativa separada.

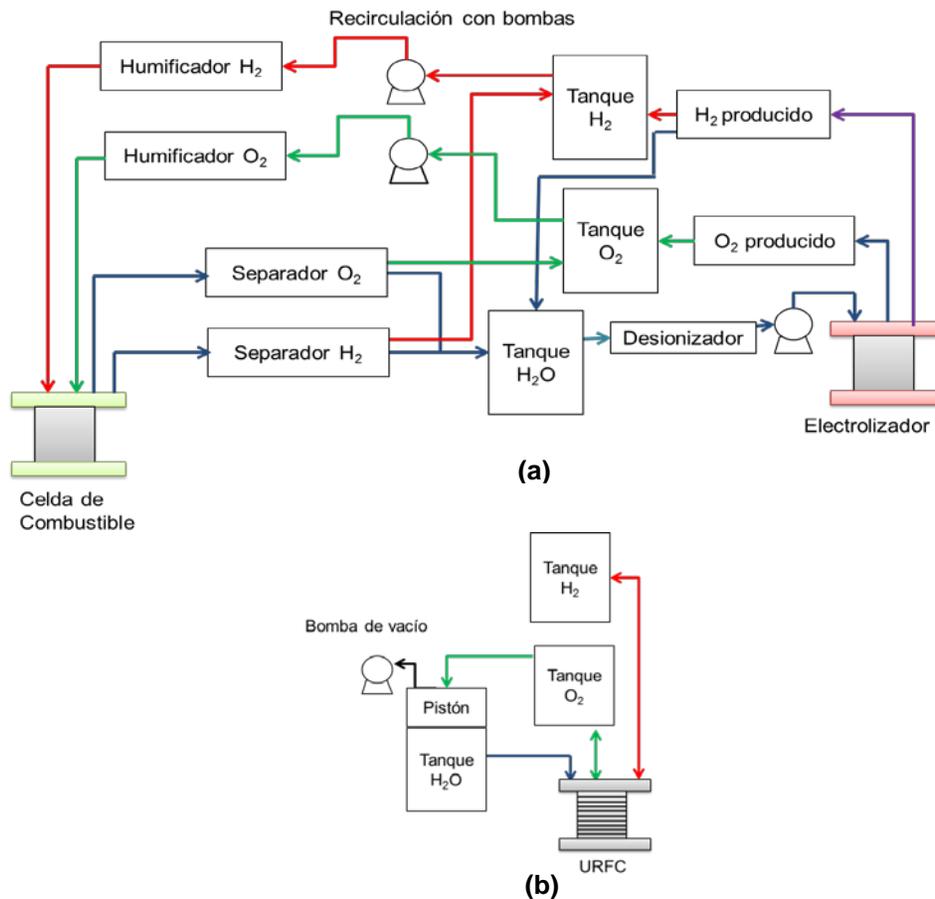


Figura 1.2.- Componentes de un sistema regenerativo de celda de combustible [Modificado de Mittelsteadt Corky, 2011]. (a) Celda de combustible regenerativa separando el modo de electrolizador y celda de combustible, y (b) celda de combustible regenerativa unificada; una sola celda electroquímica que funciona en modo de electrolizador y en modo de celda de combustible.

1.3 Celda regenerativa unificada

Un sistema URFC se ha considerado en diferentes aplicaciones, como por ejemplo para los sistemas de transporte, uso doméstico y un especial uso en los sistemas espaciales [Hauff, S. y Bolwin, K, 1992; Mitlitsky F., *et. al.*, 1998; Zhigang, S., *et al.*, 1999; Barbir F., 2004; Hitoshi Hasegawa, 2004; Barbir F., *et. al.*, 2005; Suppes GJ., 2005; Maclay J.D.,*et. al.*, 2006; Bents, David J., *et al.*, 2006]. El desarrollo del concepto URFC tuvo sus inicios en los años setenta y finales de los ochenta del siglo XX con las celdas alcalinas y la identificación de electrodos adecuados para la reversibilidad de las reacciones que se efectúan [Swette, L. y Giner, J., 1988; Swette, L., *et. al.*, 1991]. Así mismo, los primeros estudios fueron enfocados a las celdas del tipo SOE [Bents, David J., 1987] y luego a las de tipo PEM [Bone, J. S., 1961]. En 1972, General Electric Co en Estados Unidos reiteró el éxito en la evaluación de la tecnología PEM por lo que conllevó a su aplicación como unidad de energía en un satélite espacial [Chludzinski, P. J. *et. al.*, 1973; Mitlitsky F., *et. al.*, 1988]. Fue en la década de 1990 que iniciaron los estudios hacia el progreso de las URFC-PEM.

Cualquier celda de combustible tipo PEM, por sus componentes, tiene la ventaja de operar a temperatura ambiente en comparación de las AFC y las SOE. La URFC-PEM utiliza los mismos componentes de una FC-PEM, platos colectores, sellos, difusor de gas, capa electrocatalítica y una membrana de intercambio iónico (protones), como se puede ver en el esquema de la Figura 1.3. La membrana, la capa electrocatalítica de cada lado y los difusores de gas conforman lo que se denomina Ensemble Membrana Electrodo (MEA, Membrane Electrode Assembly) que es la parte esencial del funcionamiento de la celda, “el corazón de la celda”. A continuación se describe brevemente cada uno de ellos:

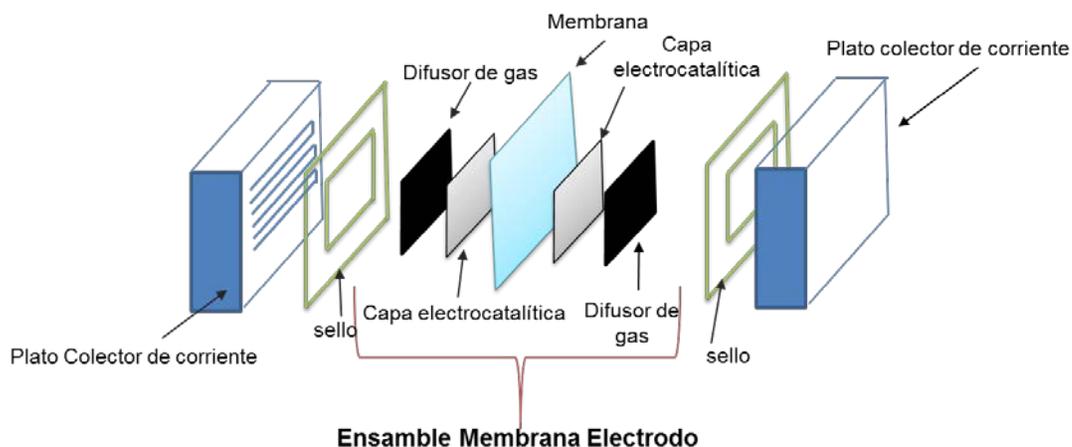


Figura 1.3.- Principales componentes de una celda de combustible tipo PEM.

Membrana de intercambio iónico

Son membranas sintéticas con grupos funcionales ionizables que son permeables a electrolitos en solución acuosa [Nunes, 2006]. Las membranas se clasifican en intercambio catiónico o aniónico de acuerdo a los iones con los que interactúan y, como consecuencia, según cuáles sean los grupos funcionales que contienen [Xu, T., 2005]. Así, las membranas de intercambio de cationes contienen grupos cargados negativamente como por ejemplo: $-\text{SO}_3^-$, $-\text{COO}^-$, $-\text{PO}_3^{2-}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-$, etc., fijados al esqueleto de la membrana. En contraposición, las membranas de intercambio de aniones, contienen grupos cargados positivamente del tipo: $-\text{NH}_3^+$, $-\text{NRH}_2^+$, $-\text{NR}_3^+$, $-\text{PR}_3^+$ ó SR_2^+ .

Una membrana en una URFC-PEM debe proveer el transporte de los protones (H^+), evitar la mezcla de los reactantes (H_2 y O_2), así como mantener estable las propiedades eléctricas, químicas y mecánicas bajo las condiciones de operación de la celda. Por lo que sólo las membranas de ácido sulfónico perfluorado (PSA, Perfluorinated Sulfonic Acid) son utilizadas. Muchos tipos de membranas del tipo PSA están disponibles en el mercado, incluyendo el Nafion® (DuPont), membrana Dow (Química Dow), Hyflon (Solvay Solexis), Flemion® y Aciplex® (Asahi

chemical Industry), entre otras. El polímero como el Nafion® 117 de DuPont, es ampliamente utilizado como membrana en las FC-PEM por su compatibilidad química, mecánica y electroquímica con los materiales que conforman los electrodos [Gabbasa, M. *et al.*, 2014]. La estructura del Nafion® 117, trata de ionómeros constituidos de cadenas fluorocarbúricas que portan grupos ácidos sulfónicos distribuidos a lo largo de una cadena principal de politetrafluoroetileno (PTFE o Teflón) como se muestra en la Figura 1.4.

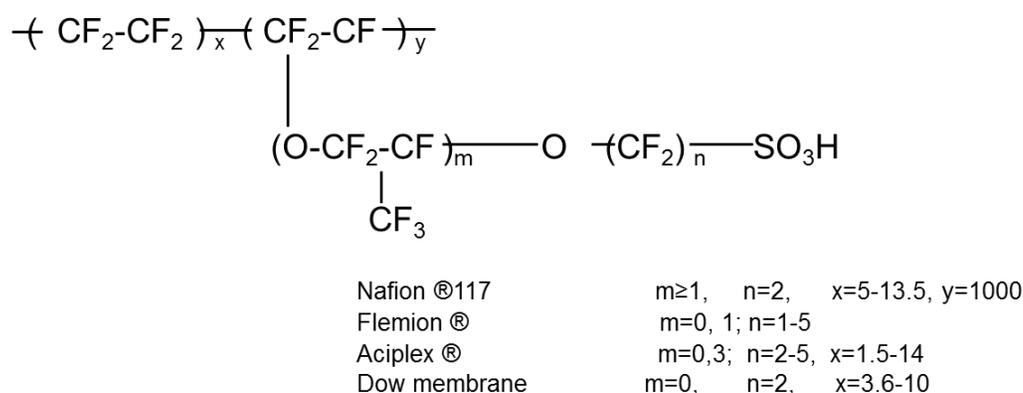


Figura 1.4.- Estructura de la Membrana: Nafion®117.

Capa Electrocatalítica

La capa electrocatalítica, a veces llamada capa activa, se puede ver como una película localizada en ambos lados de la membrana polimérica (ver Figura 1.3). Una cara de esta película se encuentra en contacto directo con la membrana y la otra cara con la capa difusora de gases. La capa electrocatalítica, junto con su aglutinante forman lo que es el electrodo. Ésta consiste de nanopartículas de un material que pueda catalizar la reacción “electrocatalizador”, el cual es dispersado sobre un soporte conductor para obtener mayor área superficial. El Pt con negro de carbón (Vulcan XC-72) por sus características, es el más utilizado en las FC-PEM. Por lo general, se ocupa un porcentaje en peso de 30% electrocatalizador y 70% soporte [Millet Pierre, 2015]. El material (s) es suspendido con alcohol isopropílico y teflón en solución (Nafion en solución) para

formar una tinta y ser depositado sobre la membrana y/o difusor de gas. Es indispensable que se tenga un buen contacto entre los tres elementos, difusor de gas, la capa electrocatalítica y la membrana polimérica para llevar a cabo las reacciones [Andrews, J., y Mohammadi., 2014; Chen, J. y Xu, D., 2015]. El Pt por su cinética electroquímica, es un buen electrocatalizador para las celdas PEM, sin embargo su uso eleva los costos de la celda [Gabbasa, M. *et al.*, 2014]. Muchos estudios han utilizado diferentes metales nobles como material electrocatalítico, además de disminuir la masa del platino para formar la capa electrocatalítica; se ha reportado el uso de $3 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ hasta $0.4 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ [John f. Elter, 2012]. Esto se ha logrado con los diferentes métodos de síntesis del electrocatalizador así como el método de depósito sobre la membrana y/o difusor de gas. La reducción del espesor de la capa es vital para evitar limitaciones por transporte de masa de los reactivos y productos de la reacción.

Difusor de Gas

El difusor de gas tiene muchas funciones, entre ellas, como su nombre lo indica, distribuir uniformemente los reactivos a través de la membrana y del electrodo, y el de eliminar los productos de la zona de reacción. Actúa como un conductor eléctrico para garantizar el transporte de los electrones hacia y desde la capa electrocatalítica [Elmer Theo, *et. al*, 2015]. Un difusor de gas en una URFC-PEM, debe mantener el balance apropiado del agua y los gases en sus dos modos de funcionamiento, como FC y como Electrolizador, así como prever la hidratación necesaria a la membrana [Chen, J. y Xu, D., 2015]. El material comúnmente utilizado como difusor de gas en las celdas PEM, es una tela porosa de fibra de carbón o lámina de carbón; mantiene en un lado de sus caras una capa de difusión hidrofóbica (formada por Teflón); en el cual, es depositada la capa electrocatalítica [Rodríguez Varela, 2010].

Sellos

Los sellos o empaques son los materiales encargados de mantener a los gases hidrógeno y oxígeno (o aire) contenidos en su compartimento, así como evitar la mezcla física de estos en una celda de membrana de intercambio protónico. Su espesor y sus propiedades mecánicas se relacionan directamente con el grado de contacto eléctrico que hay entre los componentes internos y los sellos, resguardando la integridad física del ensamble. Un sello con un espesor mayor al del electrodo, garantiza el sellado y protección física de la estructura porosa, sin embargo, en esta condición los platos colectores se alejan del difusor y si el difusor a su vez no se encuentra adherido a la capa electrocatalítica, estos componentes también se separarán; teniendo como resultado un contacto eléctrico deficiente; aun cuando los demás componentes de la celda se encuentren en óptimas condiciones se tendrá un bajo desempeño. En el caso opuesto, en el que se tiene un sello con espesor menor que el electrodo, el ensamble sufre una compresión que se traduciría en una deformación de al menos el porcentaje del sello, obteniendo un excelente contacto eléctrico (resistencia óhmica mínima). Sin embargo, la deformación excesiva tiene como consecuencia la destrucción del ensamble, situación que afectará directamente el desempeño de la celda por los problemas de transporte de masa [Loyola, 2010].

Plato colector de corriente, Placas con canal de Flujo o Placa Bipolar

Los platos colectores de corriente son el contacto eléctrico entre los dos electrodos, forman uno de los más importantes componentes de una celda y representan un alto costo, del orden del 15% del total de una celda tipo PEM. El funcionamiento, eficiencia y durabilidad de este tipo de celdas, depende de los materiales usados para este fin, siendo el grafito y varios materiales compuestos de carbón-polímero los comúnmente usados como platos colectores. Estos requieren ser diseñados y construidos de materiales que presenten la capacidad de conducir electrones del ánodo al cátodo en la FC para cerrar el circuito eléctrico y que permita la conexión en la celda. Los platos colectores deben de tener las siguientes características:

- Proporcionar el camino de flujo de gases y H_2O para su transporte y distribuirlos uniformemente sobre los difusores de gas y el área activa del electrocatalizador.
- Separar los reactivos para evitar ser mezclados.
- Remover los productos, evitando el anegado en la celda.
- Promover un soporte mecánico y de rigidez para sujetar el ensamble membrana electrodo.
- Promover la conducción térmica para regular la temperatura en la celda, removiendo el calor residual para refrigerar las superficies de los canales de los platos colectores, y
- Ser resistente a la corrosión en condiciones de diferentes temperaturas, permitida por la membrana con conducción protónica.

Existen diferentes diseños de platos colectores de corriente, que pueden ser construidos de diversos materiales y con distintas técnicas. Los colectores más utilizados son los de carbón de alta densidad, con 1.5 mm de espesor o hasta de 5 mm, con canales de flujo de 0.5 mm de profundidad [Rodríguez Castellanos, 2010].

1.4 Reacciones en una celda regenerativa unificada de membrana de intercambio protónico

El trabajo en una URFC al igual que la FC y el electrolizador, está basado en el concepto de la frontera de triple fase (TPB, Triple Phase Boundary), sitio en donde, el combustible gaseoso, protones y electrones, se encuentran y reaccionan para oxidar y/o reducir [John F. Elter, 2012] es decir en el Ensamble Membrana Electrodo (MEA). En la Figura 1.5 se muestra una representación de la MEA, en dónde los reactivos de ambos modos de funcionamiento de la URFC, entran a las proximidades de éste para permitir la transferencia de carga y llevar a cabo las reacciones. Esta transferencia toma lugar a una escala - nano, por lo que requiere de nanopartículas como material electrocatalizador para llevar a cabo las reacciones.

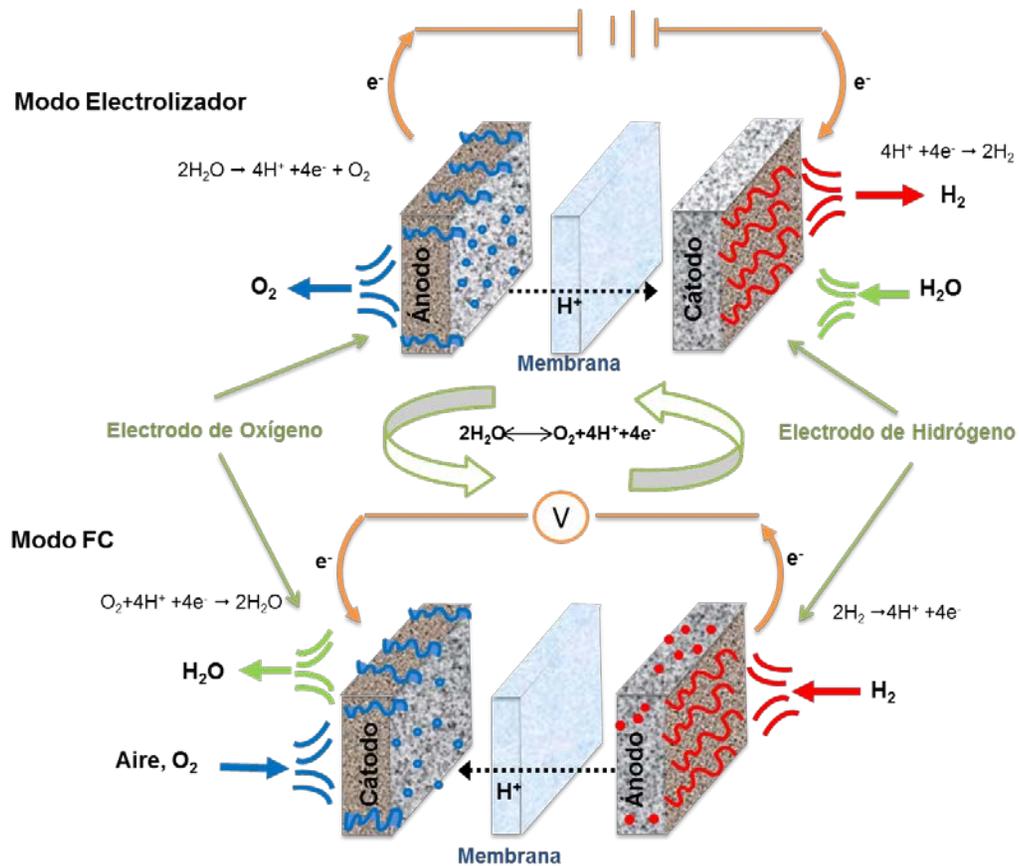


Figura 1.5.- Representación de las reacciones electroquímicas que se llevan a cabo en una URFC tipo PEM en el modo de Electroizador y modo FC.

En las FC-PEM la membrana polimérica transfiere protones (H^+) desde el ánodo hacia el cátodo. En el interior de la membrana se construyen (forman) canales por los cuales sólo los protones junto con algunas moléculas de agua pueden atravesarlos y migrar del ánodo hacia el cátodo para reaccionar con el oxígeno. Por otro lado, en el ánodo del electroizador, las moléculas del agua son oxidadas para producir oxígeno, protones y electrones (Reacción de Evolución del Oxígeno, REO). Los protones atraviesan el electrolito para combinarse con los electrones y formar hidrógeno en el cátodo (Reacción de Evolución del Hidrógeno, REH). Por el contrario, la FC y lo que sería la reversibilidad de la reacción, las moléculas de hidrógeno son oxidadas para formar protones y electrones en el ánodo (Reacción de Oxidación del Hidrógeno ROH). Los protones son

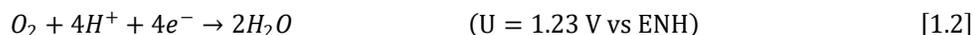
atraídos por el oxígeno en el cátodo para producir agua (Reacción de Reducción del Oxígeno RRO) [Smith, W., 2000; F. Barbir., 2005; Park, S., 2012]. Teniendo diferentes abreviaciones de las reacciones como la REO, RRO, REH y ROH, que contempla reacciones redox del oxígeno y redox del hidrógeno, los electrodos ánodo y cátodo en una celda URFC son referenciados como electrodo de oxígeno y electrodo de hidrógeno, ya que si la URFC opera como electrolizador, el electrodo de oxígeno es el ánodo, y el de hidrógeno el cátodo, y si opera como celda de combustible estos se invierten.

La forma de operar en una URFC-PEM en el modo de electrolizador y luego FC, propicia inconvenientes en el diseño de sus electrodos. Siendo el más problemático, el electrodo de oxígeno dónde se lleva a cabo la REO y RRO. El proceso electroquímico del oxígeno en la interface entre el electrolito (membrana) y el electrodo se conoce cómo la reacción más lenta y complicada, debido a los diversos caminos de reacción que pueden suceder a comparación con el electrodo de hidrógeno [Nørskov, J. K., 2004; Antonlini E., 2014]. Las reacciones que se llevan a cabo dependen de muchos factores, principalmente de la estructura de la capa electrocatalítica.

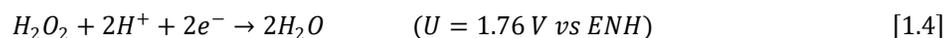
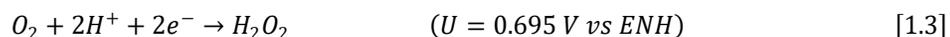
1.4.1 Reacción de reducción del oxígeno

La RRO depende de parámetros tales como el potencial de reducción de oxígeno, de la temperatura, del electrolito y del electrocatalizador, así como, el de la solubilidad y la difusividad del oxígeno en la membrana o solución electrolítica [Ruiz Camacho B. 2011]. El interés por la RRO para su aplicación en celdas de combustible de baja temperatura, se debe a que dicha reacción es aproximadamente tres órdenes de magnitud más lenta que la reacción anódica del hidrógeno. El enlace O-O del oxígeno requiere de una alta energía para ser dissociado [Suárez Alcántara k., 2010]. El oxígeno molecular adsorbido en el electrodo, para el caso de la RRO, tiene dos posibles procesos; dependiendo del material del electrodo se podrá favorecer uno de los dos procesos. Uno

de ellos, es el “camino directo de 4 electrones”, es decir cuatro electrones son aceptados por el oxígeno como se representa en la reacción 1.2.



El otro posible proceso, llamado “series, vía 2 electrones o formación de peróxido”, dónde la reducción del oxígeno inicia con la aceptación de sólo 2 electrones para formar peróxido antes del H₂O como se muestra en las reacciones 1.3 Y 1.4.



En la FC-PEM es recomendable que el diseño del electrodo contemple el proceso directo de cuatro electrones, ya que la presencia del peróxido (reducción vía 2e⁻) como intermediario hasta descomponerse en agua, implica exponer a los materiales a un potencial más alto, reduciendo la eficiencia del electrocatalizador y por ende el de la celda. Por ello, los electrocatalizadores utilizados para formar al electrodo, son reducidos a metales nobles (e.g. Pt, Pd, Ag) y algunos metales de transición para favorecer la RRO. Aunado, que éstos materiales deben resistir un potencial electroquímico de 1.23 V vs. ENH (Electrodo Normal de Hidrógeno). El platino por sus características electroquímicas ha sido el electrocatalizador favorito para la RRO, por lo que siempre se encuentra en la forma Pt-M (M: Co, Mo, Ni, Fe, Cr entre otros). Cabe destacar, que el uso de las diversas formaciones alotrópicas del carbón (grafito, carbón vítreo, etc.), materiales como Au y Hg como electrodos influyen para que el proceso se lleve a cabo por la vía de dos electrones [Kinoshita Kim, 1992; Antolini E., 2014]

En la literatura se reportan varios modelos con los diferentes mecanismos de reacción en electrolitos acuosos para la RRO, los cuales involucran una serie de intermediarios y pasos controlantes [Damjanovic, *et al.*, 1966 Appleby, *et al.*, 1978; Hsueh, K. L., *et al.*, 1983]. Los

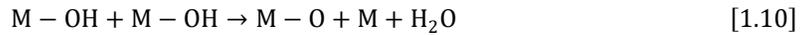
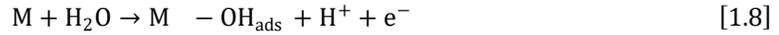
mecanismo de la reacción siguen siendo controversiales; un aspecto de la reducción de oxígeno sobre electrocatalizadores en electrolitos acuosos es la interacción de O_2 y especies relacionadas con los sitios de adsorción sobre la superficie del electrodo. En las reacciones 1.5 a 1.7 se muestra el mecanismo propuesto por Damjanovic y Brusic (1967) utilizando al Pt como electrocatalizador, donde contempla como especies intermedias al OH_{ads} y al O_2H_{ads} :



De los diversos estudios se ha confirmado que la RRO depende del metal y del potencial, sin embargo, la transferencia del protón y del electrón antes de formar agua, es la etapa determinante de la velocidad de la reacción, que depende en su totalidad de la energía de enlace de la especie intermedia (reacción 1.6). Es por ello, que para mejorar la actividad electrocatalítica se buscan nuevos diseños de electrocatalizadores nanoestructurados en los metales de transición.

1.4.2 Reacción de evolución del oxígeno

La electroquímica del electrodo del oxígeno, para el caso de la REO, siempre va acompañada de la formación de una capa delgada de óxido del electrocatalizador [S. Trasatti, 1990]. La electrólisis del agua sólo es posible aplicando un potencial por arriba de 1.23 V vs ENH, por lo que la mayoría de los elementos sólidos son inestables, y los procesos de reacción son complejos. En las reacciones 1.8 a 1.11 se presenta el mecanismo propuesto por De Faria (1996) donde M representa al electrocatalizador del tipo óxido de metal. Se puede apreciar en la reacción 1.8 la adsorción de un hidroxilo sobre la superficie del metal (M), que a la transferencia de otro electrón forma óxido en el metal, reacciones 1.9 y 1.10. Finalmente, como último paso en el mecanismo, es la transformación del oxígeno en gas.



Materiales como el Ir y el Ru, así como el IrO₂ y RuO₂ son considerados adecuados para su uso en los electrolizadores tipo PEM [Carmo, M., 2013; Antonlini E., 2014]. El RuO₂ y el Ru exhiben un bajo sobrepotencial a comparación de cualquier otro material para la reacción de evolución; sin embargo, su corrosión en RuO₄ en electrolitos ácidos ha sido el inconveniente de su utilización [Miles, M. H., et. al., 1978; Carmo, M., 2013]. Estudios han demostrado que la combinación de un porcentaje de Ir u IrO₂ mejora la estabilidad del RuO₂ [Kötz R. y Stucki, S 1986; Carmo, M., 2013]. Adicionalmente, el Ir y Ru exhiben las mejores propiedades electrocatalíticas comparados a otros metales nobles. La formación de óxido en algunos metales nobles, como en el caso del platino, afecta negativamente la REO; por lo que en la mayoría de los estudios relacionados al desprendimiento del oxígeno sólo consideran materiales como el Ru (RuO₂), Ir_xSn_{1-x}O₂, Ir_xRu_yTa_zO₂ [Carmo, M., 2013].

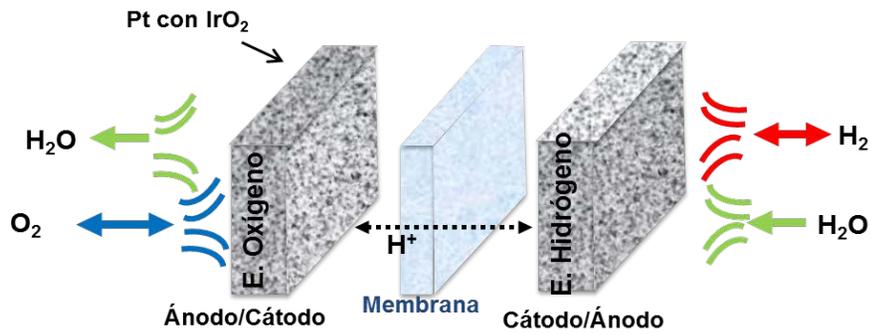
En general, los materiales usados en la capa electrocatalítica para llevar a cabo la RRO no son considerados adecuados para la REO y viceversa; los óxidos no son termodinámicamente estables en condiciones de reducción [Park, S., et. al., 2012]. Es por ello, que la estructura de la capa electrocatalítica en una URFC-PEM se considerada complicada, por el requerimiento específico de un electrocatalizador bifuncional, es decir, un material (s) que pueda realizar la REO y RRO sin afectar su desempeño electroquímico [Grigoriev, S. A., et. al., 2010]. Para ello, es necesario asociar el rango de potencial que será aplicado al electrodo y considerar la evaluación de la estabilidad electrocatalítica para algunos materiales que satisfagan el criterio mencionado.

Por lo tanto para una adecuada operación de la URFC es necesario realizar un diseño más cuidadoso de los electrodos, considerando la morfología y estructura del electrocatalizador (s), así como el difusor de gas para que pueda operar eficientemente en la dirección catódica y anódica. Muchos métodos han sido desarrollados para evitar éstos problemas, usando un diseño especial en el electrodo con capas múltiples en su estructura o realizando un pasaje interno de flujo en la membrana, así como el empleo la combinaciones de materiales adecuados para la RDO y RRO [Baldwin, R., 1990; Zhigang, S., 1999; Ioroi, T., *et. al.*, 2002; Barbir F., 2005; Antolini E., 2014; Chen J., 2015].

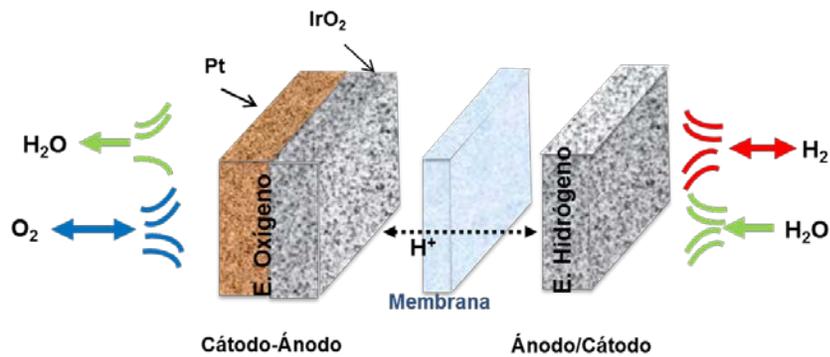
1.5 Diseño del electrodo de oxígeno en una celda regenerativa unificada de membrana de intercambio protónico

Debido a las características que requiere un electrodo en una URFC-PEM para la RRO y REO que son: estabilidad del material electrocatalítico a potenciales altos y propiedades hidrofílicas e hidrofóbicas balanceadas, se han creado diferentes estrategias para la construcción del electrodo. En la Figura 1.6 se muestran algunas estrategias de construcción del electrodo. La Figura 1.6 (a) muestra el diseño de un electrodo bifuncional con una sola capa electrocatalítica de un material que pueda llevar a cabo la RRO y REO. Esta construcción es relativamente muy sencilla para realizar e integrar en la celda. Sin embargo, requiere del uso de un material sumamente estable en las dos reacciones, por las condiciones de los potenciales anódicos. En la Figura 1.6 (b) se muestra un electrodo con una doble capa, conservando del lado de la membrana el material adecuado (IrO_2) para la evolución del oxígeno y sobre de ella una capa del material para la reducción del oxígeno (Pt). Esta alternativa provee un mejor rendimiento a pesar de la complejidad en su manufactura y pérdidas por transporte de masa [Carlsson L., y Öjefors L., 1980]. Altmann (2011) preparó un electrodo bifuncional realizando tres opciones; mezcló al Pt con IrO_2 que fungiría como electrocatalizador bifuncional, lo que pertenece a la Figura 1.6 (a), su segunda opción consistió en el electrodo con dos capas, dónde el Pt estaría en contacto con el difusor de

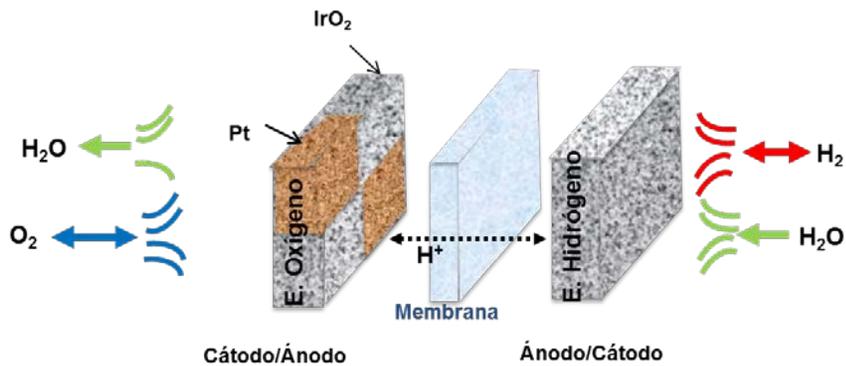
gas y el IrO_2 en contacto con el electrolito como lo es en la Figura 1.6 (b). Sin embargo, presentó una tercera opción denominada electrodo segmentado, como se muestra en la Figura 1.6 (c); sobre la membrana del lado que sería ánodo y posterior cátodo, realizó separaciones tomando en cuenta espacios para el Pt e IrO_2 . Los electrocatalizadores en este último diseño, presentaron buen desempeño en el modo que le correspondía, sin embargo, la segmentación reduce el área activa efectiva, por lo que se reduce el desempeño de la celda así como la corriente eléctrica producida.



(a)



(b)



(c)

Figura 1.6.- Esquemas de diseño del electrodo de oxígeno. (a) Una capa electrocatalítica con un material bifuncional para la función de reducción y evolución del oxígeno, (b) doble capa electrocatalítica, dónde el material para la evolución se encuentra cerca de la membrana y el material para la reducción del oxígeno después de éste. (c) Capa electrocatalítica segmentada.

Otro modo de operar en una URFC, es considerar a los electrodos como ánodo y cátodo, y no como electrodo de oxígeno e hidrógeno como se describió en sección 1.4. La REO y ROH toman lugar en el ánodo y la REH y RRO en el cátodo. Este método permite la optimización de las reacciones, considerando pérdidas muy bajas [Altmann, S, 2011]. Su inconveniente, es el uso de un gas inerte (e.g. nitrógeno) para expulsar los gases que interactúan, puesto que ambos electrodos reaccionan con el H_2 y O_2 . Actualmente se prefiere el diseño de un material bifuncional, por el fácil manejo de los gases [Grigoriev, S. A., 2010]. Un electrodo con una sola capa con un electrocatalizador con estructura adecuada podría ser mucho más eficiente y de igual forma reducir los costos de fabricación.

1.5.1 Materiales electrocatalíticos bifuncionales

Se han reportado muchos estudios de materiales seleccionados para las reacciones por separado en un medio ácido, particularmente para el uso de FC y electrolizadores. La mayoría de éstos han sido combinados para la formación de un electrocatalizador bifuncional para el electrodo de oxígeno. Dhar Hari p. (1993) evaluó la estabilidad de una URFC utilizando Pt-C y Pt-Ir. Observó que el Pt-Ir mantuvo buen desempeño para el modo de electrolizador y el Pt-C en el modo de FC, sin embargo, los problemas se vieron al realizar varios ciclos; atribuido a los gases atrapados en el difusor y posiblemente a la poca humedad en la interface durante la electrólisis. En el año siguiente, Sweett Larry L. (1994) se enfocó al desarrollo de un material altamente hidrofóbico e hidrofílico con diferentes combinaciones de materiales, realizando una relación óptima con una sola capa y dos capas en el electrodo. Los materiales que desarrolló fueron con $Pt-MO_x$ ($M= Ir, Rh, Ru$), y $Pt-Na_xPt_3O_4$. Identificó al RuO_x con buen potencial para la REO, y al $Na_xPt_3O_4$ como un posible candidato como material bifuncional, aun así, se recomienda la reproducibilidad de las propiedades electrocatalíticas para una mejor optimización.

En el 2004, Liu Hao *et al.*, publicaron el uso del electrodo de oxígeno con multicapas. Del lado de la membrana se depositó una capa delgada de 5 μm de Pt-IrO₂, completamente hidrofílica; adyacente a esta capa se colocó al Pt soportado con un difusor de gas hidrofóbico. Se observaron cambios en la actividad electrocatalítica de la capa externa (Pt). Se reportaron sólo 25 pruebas de operación, alternando el modo de FC y Electrolizador.

Zhigang Shao (1999) se enfocó en la elaboración de un electrodo con una sola capa muy delgada utilizando al Pt en combinación del IrO₂ en proporciones iguales en peso; del cual obtuvo un buen funcionamiento en la celda utilizando sólo 0.4 mg/cm² del electrocatalizador. Un electrodo con capa delgada disminuye las limitaciones impuestas por transporte de masa y limitaciones óhmicas a diferencia de obtener un electrodo de doble capa. Zhigang midió en sus gráficas de corriente vs potencial el valor de 400 mA/cm² con un voltaje de 1.71 V en el modo de electrólisis, además logró 0.7 V en el modo de FC, debido a este último se alcanzó una eficiencia del dispositivo alrededor del 40%.

Iorio Tsutomu (2000) mezcló Pt comercial con IrO₂ que el mismo sintetizó para evaluar directamente su aplicación como electrodo de oxígeno en una URFC. Su objetivo fue sintetizar el IrO₂ siguiendo la técnica de Beutler (1976), calcinando el precursor a una temperatura de 200-700°C para obtener el IrO₂. A una temperatura de calcinación mayor logró desarrollar un material mucho más cristalino, por otro lado, observó mayor área superficial en el material a una temperatura menor de calcinación. Iorio, incrementó el contenido de IrO₂ en la mezcla de IrO₂-Pt, donde observó mejor desempeño en la URFC en el modo del electrolizador y degradación en el modo de FC. Al analizar la eficiencia promedio de la energía de conversión en su investigación, demostró que es factible una relación de 10 a 30 % mol de IrO₂ con respecto al Pt. En otro estudio Iorio Tsutomu (2001) optó por analizar el efecto que tendría el realizar un depósito de IrO₂ sobre las partículas de Pt a través de un coloide de hidróxido de iridio hidratado. Reportó la obtención de la estructura de rutilo con mejor dispersión que el de mezclar IrO₂ con Pt. Por tanto, se alcanzó mejor

respuesta electrocatalítica en el funcionamiento de la celda en los dos modos de operación. Así mismo, Iorio optó por la idea de una capa electrocatalítica muy delgada [Iorio, Tsutomu, *et. al.*, 2002]. Se enfocó en el depósito de la mezcla de Ir y Pt comercial sobre la membrana para reducir la cantidad de material (Ver Sección 1.3, capa electrocatalítica). Preparó una pasta con el electrocatalizador utilizando una emulsión de PTFE (Polytetrafluoroethylene) y solución de Nafion (en una mezcla de solventes, principalmente alcoholes y agua). Reportó que un contenido de 5 a 7% en peso de PTFE y 7 a 9 % en peso de solución de Nafion son apropiadas para depositar el electrocatalizador sobre la membrana para formar el electrodo de oxígeno. Así mismo, contribuyó estableciendo que la adición de sólo 10 % atómico de Ir al electrodo de oxígeno mejora significativamente el desarrollo de una URFC.

Los primeros trabajos de investigación de los electrocatalizadores bifuncionales para el electrodo de oxígeno en una URFC hacen referencia a materiales de metal - óxido de metal y/o metal - metal. A partir del año 2000 se han implementado los estudios de materiales ternarios y cuaternarios en busca de mejores propiedades electrónicas, parámetros geométricos e influencia de la cinética en las reacciones de interés. Es de percibir, que la importancia en el diseño de la estructura del electrodo con un electrocatalizador bifuncional en una URFC es de mayor relevancia en la REO y RRO. Chen (2001) introdujo el análisis de librerías combinatorias [Chen, Guoying *et. al.*, 2001; Cooper, James S., *et. al.*, 2007; Reddington, Erik, *et. al.*, 1998; Cooper, James S., *et. al.*, 2006] para encontrar las posibles combinaciones de cinco metales (Pt, Ru, Os, Ir y Rh) en la aplicación de un material adecuado para una URFC. Preparó 715 combinaciones con las diferentes relaciones atómicas posibles. Identificó un material binario PtRu y ternario $Pt_{4.5}Ru_4Ir_{0.5}$ como los más activos para ambas reacciones; describió también que la adición de Ru incrementa la velocidad de reacción para ambos modos de funcionamiento, electrolizador y FC. Este tipo de materiales han sido evaluados en su aplicación en las celdas de metanol, obteniendo buenos resultados [Sivakumar, Pasupathi y Tricoli Vincenzo., 2006; Eguiluz, K. I. B., *et. al.*, 2008].

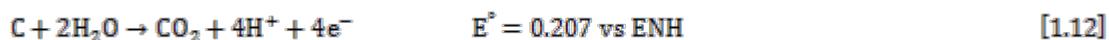
No obstante Sung Dae [Yim, Sung-Dae, 2004 y; Yim, Sung-Dae, 2005] comparó el comportamiento en una URFC con los siguientes electrocatalizadores: PtIr, PtIrO_x, PtRu, PtRuIr, PtRuO_x. En su análisis obtuvo mejor eficiencia de celda con el PtIr en 1% en peso de Ir que con el PtRuIr reportadas por Chen G. (2001).

La adición de un electrocatalizador para la REO sobre uno para la RRO, o viceversa, combina las propiedades de ambos materiales y así poder llevar a cabo las reacciones. Las investigaciones se han enfocado a la variación en peso atómico de los metales para cada reacción, así como en emplear diferentes métodos de síntesis para desarrollar un electrocatalizador nanoestructurado adecuado. Sin embargo, para no adicionar más costos en la celda por el uso de los electrocatalizadores como el Pt, Ir, IrO₂, los estudios son enfocados a la utilización de soportes para una URFC.

1.5.2 Materiales como soporte.

Unos de las estrategias en el desarrollo de los electrodos, es disminuir la cantidad en masa del metal noble agregada para formar al electrodo, para ello, se utilizan partículas conductoras como soporte. El soporte proporciona una superficie física para la dispersión de las pequeñas partículas electrocatalíticas. El soporte es necesario para lograr una alta área superficial, conductividad electrónica, estabilización de las partículas y el control de la humedad. El negro de carbón ha sido considerado el soporte más conveniente en combinación con el platino; es accesible en costo y disponibilidad, actúa como un inofensivo soporte con pequeñas interacciones entre el metal soportado y los grupos funcionales [Ilori, T., *et. al.*, 2002; Yao, Wenli, *et. al.*, 2007]. El uso del carbón como soporte permite disminuir las cantidades de los metales nobles desde 4 mg·cm⁻² a 0.1 mg·cm⁻² en el ensamble membrana electrodo de las celdas de combustible H₂/O₂ [Wilson, Mahlon, S, *et. al.*, 1995; Kumar, G., Raja, M., y Parthasarathy, S., 1995]. El carbón de tipo

Vulcan XC-72 tiene propiedades especiales en su superficie que lo hace ser el más favorable en la actividad catalítica en las celdas de combustible. Sin embargo se ha encontrado que el platino depositado en negro de carbón (Pt-C) tiene un gran defecto; las partículas del carbón empiezan a oxidarse produciendo CO₂, como se muestra en la reacción 1.12. Una fuerte adsorción de éste en la superficie del platino inhabilita los sitios activos para llevar a cabo la reducción del combustible, disminuyendo el desempeño de la celda [Hoyos, B., 2008; Bagotsky, Vladimir S., 2012; Chen, G., *et. al.*, 2002; García, G., *et. al.*, 2013]. Aunque el negro de carbón es comúnmente utilizado en las FC-PEM como soporte, en los electrolizadores no es apropiado por su inestabilidad electroquímica en los potenciales de electrólisis [Jang I., *et. al.*, 2013].



Debido a lo mencionado en el párrafo anterior, se ha requerido la búsqueda de nuevos materiales que puedan fungir como soportes estables en las condiciones de operación y conductividad electrónica específica en las celdas tipo PEM. Los materiales que han sido propuestos en la sustitución del carbón son por ejemplo: carburo de boro, boruro de tántalo, carburo de titanio y algunos componentes perovskites [Chen, G., *et. al.*, 2002; Grubb, W. T., Mckee D. W., 1966; Tseung, A.C.C. y Bevan H. L., 1973]. Otras investigaciones han sido enfocadas en la utilización de subóxidos de titanio en el modo de electrólisis; entre ellos puede ser mencionado el ebonex (Atraverda Ltd., U.K.) que consiste de dióxido de titanio, Ti₄O₇ y Ti₅O₉. La combinación de estos subóxidos de titanio, lo hace ser el más conductivo en la serie homologa de las formas de la estructura cristalográfica de fórmula general Ti_nO_{2n-1} (4 ≤ n ≤ 10) [Anderson, *et. al.*, 1957; Marezio, M., y Dernier, P. D., 1971]. El Ebonex tiene una combinación única de una conductividad bastante alta (σ = 10³ Ω⁻¹·cm⁻¹) y muy buena resistencia [Farndon, E. E., y Pletcher, D., 1997]. Chen G. (2002) examinó tres subóxidos de titanio: ebonex (principalmente compuesto de Ti₄O₇), la fase pura de Ti₄O₇ y Ti_{0.9}Nb_{0.1}O₂. De los resultados se logró un aumento en la actividad catalítica, sin embargo, su estabilidad electroquímica fue muy corta, posiblemente a la caída de la conductividad

electrónica. La utilización del ebonex ha sido considerada en algunos estudios por las características mencionadas.

El WO_3 por sus características también ha sido propuesto como soporte [Chhina, H. 2007]. Su disolución en un medio ácido ha sido el inconveniente para su aplicación como soporte en las celdas [Chen, K. Y., 1996 y 2000]. Sin embargo, se ha reportado que con una cantidad de iones Ti^{4+} en la red cristalina del WO_3 incrementa su estabilidad en un medio ácido [Raghuvver V. 2005]

La mayoría de los estudios en especial para el uso del electrodo de oxígeno, han preferido, por medio de un método adecuado de síntesis, utilizar un electrocatalizador bifuncional y soporte a la vez; combinando y dispersando adecuadamente los electrocatalizadores empleados para la RRO (e.g., Pt) y REO (e.g. RuO_2 , IrO_2) en la forma RRO/REO o REO/RRO. Entre ellos, Iorio *et. al.* (2000) sintetizaron IrO_2 por medio de un tratamiento en aire a diferentes temperaturas utilizando como precursor $\text{Ir}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O}_3)$. En el análisis se encontró que a 400°C el material tiene un área superficial alta y una buena cristalinidad, por tal motivo optó por soportar con Pt (IrO_2/Pt) y compararlo con la mezcla $\text{IrO}_2\text{-Pt}$. Ambos materiales mostraron un bajo sobrepotencial y una actividad alta para la oxidación del agua. Sin embargo, el IrO_2/Pt sintetizado con el precursor coloidal obtuvo un mejor desempeño en la conversión de un modo a otro, atribuido a la distribución del tamaño del poro, semejante al Pt solo. Resultados similares han sido obtenidos utilizando al $\text{RuO}_2/\text{IrO}_2/\text{Pt}$ con el mismo método y algunas modificaciones para las aplicaciones RFC [Yao, Wenli, *et. al.*, 2007]. A diferencia del diseño del electrocatalizador de Iorio (2000); Yao *et al.*, (2007) evaluaron al Pt/IrO_2 sintetizado por reducción química y un surfactante. Obtuvieron mejor actividad en la mezcla Pt-IrO_2 ; la baja actividad del Pt/IrO_2 fue atribuida a la fuerte adsorción de los óxidos en la superficie del Pt; que fue evidente al desplazarse el pico de adsorción-desorción del óxido a un potencial más positivo en el voltamperograma cíclico [Gasteiger, H. A. *et. al.*, 2005]. Otra forma de combinar opciones de éstos metales para el electrodo de oxígeno en una URFC ha sido el $\text{Pt}/\text{Ir}/\text{IrO}_2$ [Kong, F. D. *et. al.*, 2012]. Se observó estabilidad en el material en los potenciales de 1.2

y 1.6 V (ENH) comparado con el Pt/IrO₂. La técnica de dispersar al iridio sobre la superficie del IrO₂ crea uniones metal-óxido de metal que hace posible que las partículas del platino sean estabilizadas [Kou, R. *et. al.*, 2011].

Algunos investigadores han recurrido a la combinación RRO/REO/TiC. Sui *et. al.* (2011) analizaron al Pt/Ir/TiC con diferentes métodos de síntesis del material. El empleo de un tratamiento por plasma modificó la valencia del platino e iridio produciendo pequeñas partículas sobre el soporte de TiC. Se obtuvo una mejor actividad electrocatalítica para la RRO y REO comparada con el método de reducción. Huang *et. al.* (2012) prepararon partículas mesoporosas de dióxido de titanio como soporte en platino e iridio, así como sus mezclas (Pt/TiO₂ y Ir/TiO₂) para su evaluación en el electrodo de oxígeno. Una cantidad de 60 % de metal fue depositado en el soporte para disminuir la resistencia electrónica de una partícula a otra. Se logró obtener la duplicación del área superficial de los metales no soportados. A pesar de tener una carga de 1.0 mg/cm² en el electrodo se logró durabilidad y una eficiencia alrededor de 12.4 % a comparación del Ir y Pt no soportados. García G (2013) se enfocó en comparar al PtIr (1:1) con tres diferentes soportes, TiC, TiCN y C. Utilizó el método de etilenglicol y un tratamiento a 250 °C y 400 °C en atmósfera de Helio. Reportó mejor resistencia a la corrosión en potenciales anódicos con el soporte TiC sintetizado a 400 °C.

En la revisión de los artículos referentes a electrocatalizadores y soportes para una URFC-PEM, se ha encontrado que la mayoría de los materiales son evaluados directamente en la celda. Por lo que, son muchos los factores que hay que considerar: método de síntesis del electrocatalizador/soporte, impregnación del electrocatalizador/soporte sobre la membrana o difusor de gas, así como el acoplado de todos los componentes de la celda (ver sección 1.3). Otras investigaciones, son enfocadas a la evaluación electroquímica en un medio ácido (0.5 M de H₂SO₄) con la objetividad de conocer los parámetros cinéticos del electrocatalizador, además del análisis físico-químico del material. Artículos con revisión bibliográfica destacan: “A review of the latest

developments in electrodes for Unitized Regenerative Polymer Electrolyte Fuel Cells [Pettersson J. 2006], *"Bifunctional oxygen/air electrodes"* [Ludwing J., 2006]; "Oxygen electrocatalysts for water electrolyzers and reversible fuel cells: status and perspective" [Park S. 2012], *"Iridium As Catalyst and Cocatalyst for Oxygen Evolution/Reduction in Acidic Polymer Electrolyte Membrane Electrolyzers and Fuel Cells"*, [Antolini E., 2014], "A review of unitized regenerative fuel cell stack: Material, design and research achievements" [Gabbasa M., 2014] y *"Recent development and applications in electrodes for URFC"* [Chen J., 2015].

1.6 Motivación y objetivos del proyecto de tesis

Los sistemas URFC-PEM son dispositivos considerados técnicamente más ventajosos al reducir costos en comparación a los sistemas RFC. Sus componentes son prácticamente igual a un electrolizador y FC tipo PEM. Sin embargo, al cambiar el modo de funcionamiento de la celda propicia inconvenientes en sus componentes. Entre ellos, y el más problemático se encuentra en el electrodo de oxígeno dónde se lleva a cabo la RRO y REO. El electrocatalizador/soporte comúnmente usado para la RRO en un FC-PEM es inestable a los potenciales de la REO; en el otro sentido de la reacción, el electrocatalizador/soporte que es considerado apropiado para la REO en un electrolizador-PEM no lo son para la RRO.

Una URFC-PEM requiere de un material nanoestructurado que pueda llevar a cabo la RRO y REO sin afectar su desempeño, además de considerar las propiedades hidrofóbicas e hidrofílicas balanceadas. Existen muchas variables que afectan el desarrollo electrocatalítico de una celda tipo PEM, desde la impregnación del electrocatalizador/soporte sobre la membrana o el difusor de gas, degradación del electrocatalizador, composición, espesor de la capa electrocatalítica, entre otros. Por lo que las evaluaciones realizadas donde se considera sólo la mezcla de los electrocatalizadores que se usan para la RRO y REO en diferentes proporciones no han logrado

buenos resultados. Diferentes métodos de preparación de materiales como el Pt-Ir, Pt-RuO₂-IrO₂, Pt-IrO₂, Pt/IrO₂, IrO₂/Pt son los que se han reportado en la búsqueda de un material adecuado, dónde la mayoría son evaluados directamente en una URFC.

En las investigaciones, se ha concluido que un porcentaje entre 10 a 30% en peso de Ir en combinación con el Pt, es suficiente para poder llevar a cabo la REO sin afectar la RRO [Ilori, Tsutomu, *et. al.*, 2002; Wan C., 2010]. Así como también el bajo sobrepotencial que exhibe el Ru a comparación de cualquier otro material para efectuar la REO [Miles, M. H., *et. al.*, 1978; Carmo, M., 2013]. El Ru es un material inestable en medio ácido por su corrosión en RuO₄, sin embargo, su inestabilidad ha sido inhibida en combinación con el Ir [Kötz R. y Stucki, S 1986; Carmo, M., 2013]. Por otro lado, también se ha considerado el uso del Ru en la RRO [Vante Alonso, 2010]. Es por ello, en este proyecto doctoral la propuesta de preparar al Pt_xRu_yIr_z y comparar el efecto electroquímico que tienen en la reacción REO y RRO para su uso en una URFC-PEM con los siguientes objetivos:

- Preparar el material Pt_xRu_yIr_z variando la composición del Pt e Ir, donde se analizarán las propiedades físicas y químicas de los polvos obtenidos de la síntesis por medio de las técnicas de microscopia electrónica de barrido y de transmisión, difracción de rayos X y espectroscopia de energía dispersa de rayos X.
- Analizar la actividad electrocatalítica del Pt_xRu_yIr_z en una solución de H₂SO₄ a 0.5 M por medio de la voltamperometría cíclica, lineal y electrodo de disco rotatorio.
- Evaluar el Pt_xRu_yIr_z en una celda tipo PEM. Para ello, se preparará un ensamble membrana electrodo utilizando al Pt_xRu_yIr_z como electrodo de oxígeno.

- Determinar que composición $Pt_xRu_yIr_z$ tuvo mejor respuesta electrocatalítica, para soportar con WO_3 y Vulcan VXC-72.
- Realizar las pruebas electroquímicas anteriores en una solución de H_2SO_4 a 0.5 M y su evaluación directa en una celda tipo PEM.

II. MÉTODOS Y PROCEDIMIENTOS

2.1 Introducción

En este capítulo se describe el procedimiento para la preparación del material trimetálico $Pt_xRu_yIr_z$ en cinco diferentes relaciones atómicas nombradas como M1, M2, M3, M4 y M5, dónde el contenido de Ru se mantiene fijo, y se varía el del Pt e Ir. Así mismo, se detalla la preparación de una muestra M6 contemplando obtener $Pt_4Ir_{0.5}$, así como los metales individuales Pt, Ir y Ru, para efectos comparativos del $Pt_xRu_yIr_z$. También se especifica la elaboración del $Pt_xRu_yIr_z$ con los soportes WO_3 y Vulcan. Se puntualiza la caracterización estructural y morfológica de los materiales realizada por difracción de rayos X, microscopia electrónica de barrido y microscopia electrónica de transmisión, así como, el análisis químico por espectroscopia de energía dispersa de rayos X. Se presenta el procedimiento llevado a cabo para la evaluación de los materiales para la RRO y REO en una celda convencional de tres electrodos. Se detalla la preparación de los materiales en un ensamble membrana electrodo para su análisis directo en una celda tipo PEM. Las técnicas electroquímicas como, la voltamperometría cíclica, voltamperometría de barrido lineal y electrodo de disco rotario fueron empleadas para conocer las características de la actividad electrocatalítica de cada material.

2.2 Síntesis de los electrocalatizadores

2.2.1 Síntesis del $Pt_xRu_yIr_z$ mediante la variación de la composición

Para la preparación de los materiales se siguió el procedimiento utilizado por Chen G *et al.*, (2001); con la propuesta del material trimetálico con la relación $Pt_{4.5}Ru_4Ir_{0.5}$ (los subíndices

indican la relación atómica de cada elemento). En este trabajo se sintetizó al $Pt_xRu_yIr_z$ con cinco diferentes relaciones atómicas (M1, M2, M3, M4, M5) variando sólo la relación entre el Pt e Ir. En la Tabla 2.1 se indica la relación atómica de cada una de las muestras a obtener, considerando que la suma de los tres elementos en solución sea de 10 mM, de acuerdo a la fórmula de Chen. Se puede observar en la Tabla 2.1 que se mantiene constante la relación del Ru, variándose la del Pt e Ir.

Tabla 2.1. Relaciones atómicas propuestas para la síntesis del material trimetálico $Pt_xRu_yIr_z$

Elementos	M1	M2	M3	M4	M5
mM					
Pt	5.000	3.888	2.777	1.666	0.555
Ru	4.444	4.444	4.444	4.444	4.444
Ir	0.555	1.666	2.777	3.888	5.000

Para la preparación de las cinco muestras, se ocuparon los precursores de hexacloroplatinato(IV) de hidrógeno hidratado ($H_2PtCl_6 \cdot H_2O$ Flukapurum, 38% Pt), Cloruro de Rutenio(III) ($RuCl_3 \cdot H_2O$ reactivo Sigma-Aldrich) y Bromuro de Iridio(III) ($IrBr_3 \cdot H_2O$ Sigma-Aldrich). En la Tabla 2.2 se muestran las cantidades usadas de estas sales, las cuales, fueron diluidas en 250 ml de agua desionizada (Milipore 18 M Ω) para la obtención de las soluciones precursoras, S1, S2, S3, S4 y S5. En cada solución precursora se le añadió una solución acuosa de Borohidruro de Sodio ($NaBH_4$, grado analítico $\geq 98.5\%$ Sigma-Aldrich), la cual fue preparada con 3.83 g de $NaBH_4$ en 76.75 ml de agua desionizada.

Tabla 2.2. Cantidades utilizadas para la preparación de las soluciones precursoras.

Precursor	P.M.	S1	S2	S3	S4	S5
(g)	(g/mol)	g para 250 ml				
H ₂ PtCl ₆ ·H ₂ O	517.7	0.65	0.5	0.3575	0.215	0.07175
RuCl ₃ ·H ₂ O	225.43	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
IrBr ₃ ·H ₂ O	431.93	0.05975	0.044	0.29	0.42	0.53975

En la reacción 2.1 se muestra la reducción de un ion de metal de una sal precursora al interactuar con el borohidruro [Carlsson ,L& ,.Öjefors, 1980].



en donde *M* representa el metal a reducir y *X* es el haluro del metal. Después de haber reaccionado las soluciones S1, S2, S3, S4 y S5 con la solución del borohidruro, se formó un precipitado. Se procedió a filtrar y a lavar los polvos obtenidos con agua desionizada repetidas veces. En la Figura 2.1 se muestra dos fotografías tomadas durante el proceso de síntesis, filtrado y lavado de una de las muestras.

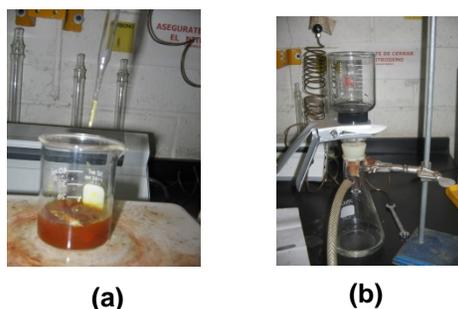


Figura. 2.1.- Fotografía del proceso de síntesis del Pt_xRu_yIr_z. (a) Durante la disolución de las sales acuosas y añadidura del agente reductor y (b) durante el filtrado y lavado.

Los polvos, productos del precipitado, M1, M2, M3, M4 y M5, fueron colocados en una cápsula de porcelana y expuestos durante 2 h a una temperatura de 200 °C y flujo constante de N₂ en un horno tubular marca Thermolyne® (21100). Se elaboró también el material bimetalico Pt_xIr_z, designado como M6, considerando la relación atómica x=4.5, y=0.5, así como los metales individuales Pt, Ru e Ir como referencias al trabajo propuesto.

2.2.2 Síntesis del Pt_xRu_yIr_z/Soporte con Vulcan VXC-72 y WO₃

Se realizó una mezcla en relación en peso de 70 % soporte y el 30 % de electrocatalizador. Se ocupó como material soporte al Vulcan VXC-72 (254 m²/mg) y el óxido de Tungsteno(VI) (WO₃, nanopowder Sigma-Aldrich). Se optó por mezclar la muestra M2, con los dos soportes mencionados. Se denominó a la mezcla obtenida de M2 con Vulcan VXC-72 como M2-SV, y a la mezcla M2 con WO₃ como M2-SWO₃. Por otra parte, se sintetizó al M2 con el soporte, denominados como M2/SV y M2/SWO₃, respectivamente. Para la preparación de cada uno, se ocupó el cálculo realizado en la solución precursora S2. Se consideró la disolución de 0.5 g de H₂PtCl₆·H₂O (Flukapurum, 38% Pt), 0.25 g de RuCl₃·H₂O (reactivo Sigma-Aldrich), 0.175 g de IrBr₃·H₂O (Sigma-Aldrich), más la cantidad de 0.88 g del soporte (SV o SWO₃) en 250 ml de agua desionizada (Milipore 18 MΩ). Para la obtención de un precipitado, se agregó con mucho cuidado a la disolución de los componentes una solución acuosa de Borohidruro de Sodio (NaBH₄, grado analítico ≥98.5% Sigma-Aldrich), preparada con 3.83 g de NaBH₄ en 76.75 ml de agua desionizada. Se llevó a cabo el mismo procedimiento de síntesis, filtrado y tratamiento térmico de la muestra M2 sin soportar. Por otro lado, se optó, por preparar nuevamente al M2/SWO₃ adicionando la cantidad de 8 ml (aproximado) de HCl (36.5-38 %V, J. Baker) por medio de una bureta, a la disolución de los componentes al mismo tiempo que el NaBH₄. Esto, para controlar el pH, dadas las condiciones de disolución del WO₃ en ambiente ácido.

2.3 Caracterización fisicoquímica de los electrocatalizadores

2.3.1 Difracción de rayos X

Los rayos X se usan en el estudio y análisis de las estructuras de sustancias cristalinas, debido a que su longitud de onda, es del mismo orden de magnitud que la distancia interplanar de los planos (ver Anexo A.1.1) Los polvos obtenidos de la preparación de los electrocatalizadores fueron analizados por un Difractómetro Rigaku DMAX-2200 usando un ánodo de $CuK\alpha$ ($\lambda = 1.5418$ Å) y operación a 40 kV y 40 mA para obtener el espectro de difracción de los materiales sintetizados. El barrido de 2θ fue realizado en los ángulos de 5° a 100° , con una velocidad de $0.0066^\circ/\text{seg}$. Las fases o estructura cristalinas presentes por Difracción de Rayos X se determinaron de acuerdo a los parámetros establecidos por JCPDS (por sus siglas en inglés, *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) para cada material. El tamaño de grano promedio (D) existente en las muestras fue estimado por el software *Jade 6.5*, el cual se encuentra disponible por parte del equipo. Para el cálculo del tamaño de grano, se considera el uso de la ecuación de Debye-Scherrer [Cullity B., 1978; Cruz, J. C., *et al.*, 2012], la cual establece que el tamaño de grano es inversamente proporcional al ancho medio del pico máximo de difracción y al coseno del ángulo del pico máximo, conforme a:

$$D = \frac{k\lambda}{B \cos \theta} \quad [2.2]$$

en donde λ es la longitud de onda de Rayos-X (1.54056 Å para el $Cu-k\alpha$), B es el ancho medio del pico considerado para el cálculo y θ es el ángulo correspondiente con el máximo del pico 2θ y k es una constante experimental ($0.8 > k > 1.1$) [J.D. Martin, 2008] del pico en el espectro de difracción.

2.3.2 Microscopia electrónica de barrido

Se utilizó un microscopio modelo JEOL JSM-7600T IV, con filamento de *W* para analizar la topografía de la superficie por electrones retrodispersados. Las muestras fueron situadas sobre una cinta de carbón para impedir el fenómeno de acumulación de carga eléctrica debido a la intensidad luminosa. Se ocupó también el microscopio de alta Resolución FESEM-Hitachi S-5500 con un voltaje de aceleración de 10 kV para la obtención de imágenes por electrones secundarios.

2.3.3 Microscopia electrónica de transmisión

Con el Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM, por sus siglas en inglés Transmission Electron Microscopy) se puede aumentar la imagen de las muestras alrededor de 1000 veces con un poder de resolución hasta 5 nm, en el caso de un microscopio de alta resolución. Además, se puede obtener un diagrama de difracción para la indexación del patrón de difracción. En el anexo A.1.3., se muestra más detalle de esta técnica.

Para el análisis de las muestras se ocupó un TEM modelo JEOL JEM 1200EX operado a un voltaje de 120 KeV para obtener las imágenes de campo claro y patrón de difracción (ver Figura A.4 y A.5). Las imágenes del TEM se digitalizaron en un escáner y por medio del software photo-Styler, éstas fueron invertidas de negativo a positivo. Se ocupó el software Digital Micrograph TM versión 3.7.0 para analizar las distancias del patrón de difracción de cada muestra (Ver Anexo A.1.3 y Anexo B). Se ocupó el valor de 3.35 Å·cm para la constante de la cámara del equipo dado por manufactura.

Por otro lado se ocupó el Microscopio de alta Resolución JEOL 2010FEG FASTEM con una resolución de 1.9 Å y por medio del Digital Micrograph TM se filtró las imágenes obtenidas

usando la opción de la Transformada de Fourier (FFT, Fast Fourier Transform). Con la FFT se obtiene un difractograma digital de la imagen de alta resolución del cual consiste de reflexiones concéntricas en la forma de manchas intensas. Estos patrones proporcionan información acerca de las principales periodicidades de la imagen, como por ejemplo redes cristalinas (Ver Anexo B).

Otras micrografías se obtuvieron en un Microscopio Electrónico de Transmisión de emisión de campo JEOL modelo JEM-2200FS operado a 200 kV. Este equipo tiene corrector de la aberración esférica para la lente condensadora, con lo cual se obtienen imágenes de alta resolución en el modo STEM (Scanning Transmission Electron Microscope).

2.3.4. Microanálisis químico por espectroscopia de energía dispersa de rayos X

El análisis elemental de las partículas se realiza simultáneamente a las imágenes del SEM con un aditamento llamado espectrómetro de energía dispersa de rayos X (EDS) que es acoplado al equipo de SEM. El sistema analítico combinado se abrevia SEM-EDS. Es una técnica usada para identificar la composición elemental de un espécimen o muestra [Murr ,L. E, 1991] (Ver Anexo A.1.4)

La composición elemental de los polvos electrocatalíticos se obtuvo de manera cuantitativa usando el método EDS instalado en el Microscopio modelo JEOL JSM-7600T IV y el Microscopio de transmisión JEOL modelo JEM-2200FS.

2.3.5 Adsorción y desorción de nitrógeno

La adsorción física o fisisorción de nitrógeno da como resultado el área superficial de un catalizador (electrocatalizador). La cantidad de gas adsorbido (n_a), por unidad de masa (m_s) de sólido es dependiente de la presión de equilibrio (P), de la temperatura (T) y de la naturaleza del sistema gas-sólido. Si la presión de equilibrio se expresa como presión relativa a la presión de saturación del gas (P/P_0), se obtiene la siguiente expresión de la adsorción de un gas dado en la superficie de un sólido determinado, en condiciones de temperatura constante (T):

$$\frac{n_a}{m_s} = f\left(\frac{P}{P_0}\right)_T \quad [2.3]$$

Esta ecuación representa la isoterma de adsorción, es decir, la relación entre la cantidad de gas adsorbido por unidad de masa de sólido y la presión relativa de equilibrio, a una temperatura constante y conocida. Habitualmente, las isotermas se expresan gráficamente como una curva en un diagrama XY, donde el eje de ordenadas representa la cantidad de gas adsorbido y el eje de abscisas la presión relativa de equilibrio (P/P_0), que varía entre 0 y 1, donde P_0 es la presión de saturación a la cual el gas se transforma en líquido a la temperatura de la isoterma.

La mayoría de las isotermas de adsorción pueden agruparse en los seis tipos que se muestran en el Anexo A.1.5. Aunque los cinco primeros tipos de isotermas fueron propuestos por Brunauer, Deming, Deming & Teller, como la clasificación BDDT (Brunauer et al., 1940) o clasificación de Brunauer (Brunauer, 1945), posteriormente se incorporó una sexta tipología, creando la clasificación conocida como clasificación de la IUPAC [Gregg S. J., Sing K.S.W, 1982; IUPAC 1984]. Según la forma de la isoterma de adsorción se puede determinar el tipo y el tamaño del poro de la muestra.

Se ocupó el equipo Quantachrome instrument NOVA 2000e, para la obtención de las isothermas de adsorción y desorción de las muestras. Antes de comenzar el proceso de adsorción, se realizó un proceso de desgasificación colocando la muestra en un contenedor, el cual es calentado bajo vacío o bajo flujo de un gas inerte para remover las impurezas (como agua y aceites) de la superficie de la muestra. Una vez que la muestra está limpia se pone a temperatura constante (100°C) mediante un baño de circulación externo. Entonces, se introduce gas (Nitrógeno) a la muestra en pequeñas dosis y lo que ocurre es que las moléculas de gas se adhieren a la superficie del sólido (adsorbente). Por medio del método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) a partir de las isothermas se determina la superficie específica de cada muestra. (Ver Anexo A.1.5).

2.4 Técnicas electroquímicas

Para determinar si los materiales sintetizados reúnen las características electroquímicas adecuadas para su empleo como electrocatalizador para el electrodo de oxígeno en una URFC, se prepararon electrodos de trabajo (WE. Working Electrode) con las Muestras M1, M2, M3, M4 y M5, que fueron evaluados en una celda convencional de tres electrodos. Cada electrodo fue sometido a un análisis mediante las técnicas de voltamperometría cíclica y voltamperometría de barrido lineal para la activación de la superficie, eliminación de impurezas y determinación de la actividad electrocatalítica en los potenciales correspondientes a la RRO y REO.

2.4.1 Preparación del electrodo de trabajo

Se introdujo a presión una barra de carbón vítreo cilíndrica (type 1-Alfa Aesar-5 mm dia.) dentro de un porta-electrodo de teflón que tiene una perforación del mismo diámetro de la barra. En la Figura 2.2 se muestra el E_{WE} antes de la preparación con el electrocatalizador. La superficie visible del carbón vítreo, fue previamente lijada, pulida a espejo con un paño empleando agua y

alúmina (0.5 μm , buheler). Por último, se realizó la agitación ultrasónica del E_{WE} con agua desionizada para retirar los residuos de la alúmina. La preparación del E_{WE} con el material sintetizado requirió de la elaboración de una tinta para depositarla sobre la superficie del carbón vítreo.

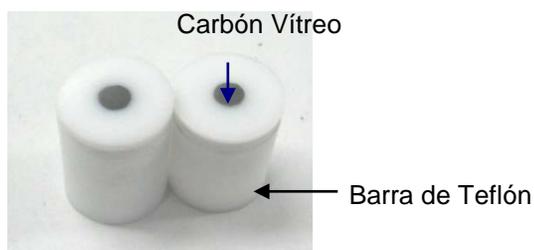


Figura 2.2.-Electrodo de trabajo (E_{WE}) utilizado para la caracterización electroquímica en una celda convencional de tres electrodos.

Para preparar la tinta, se dispersó 3 mg del electrocatalizador (polvo) con 15 μl de Nafion® (5 wt % Aldrich) y 300 μl de agua desionizada ($18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^2$) con agitación ultrasónica por un lapso de 30 minutos, hasta obtener una tinta homogénea. Una vez preparada la tinta electrocatalítica se depositó con una micropipeta la cantidad de 0.185 mg sobre el electrodo, poniéndolo a secar a 50 $^{\circ}\text{C}$ en un horno convencional. En la Figura 2.3 se muestra la imagen de la tinta contenida en un frasco para su agitación ultrasónica, así como al E_{WE} con el depósito de la tinta.



Figura 2.3.- Imágenes del proceso de la preparación de la tinta electrocatalítica y depósito sobre el E_{WE} .

2.4.2 Montaje del sistema experimental y caracterización del electrodo mediante las técnicas de voltamperometría cíclica y lineal

Para la caracterización electroquímica del E_{WE} se instaló un sistema, conformado por una celda de vidrio convencional con doble pared conectado a un sistema de recirculación de agua para controlar la temperatura, como se muestra en la Figura 2.4. El sistema electroquímico consistió en una celda convencional de tres electrodos usando una malla de platino como contra electrodo (CE) y al Ag/AgCl/KCl (sat'd) como electrodo de referencia (RE), el cual tiene un potencial de 0.197 V vs ENH (Electrodo Normal de Hidrógeno) y como electrolito se utilizó una solución de H_2SO_4 (J. T Baker) a 0.5 M.

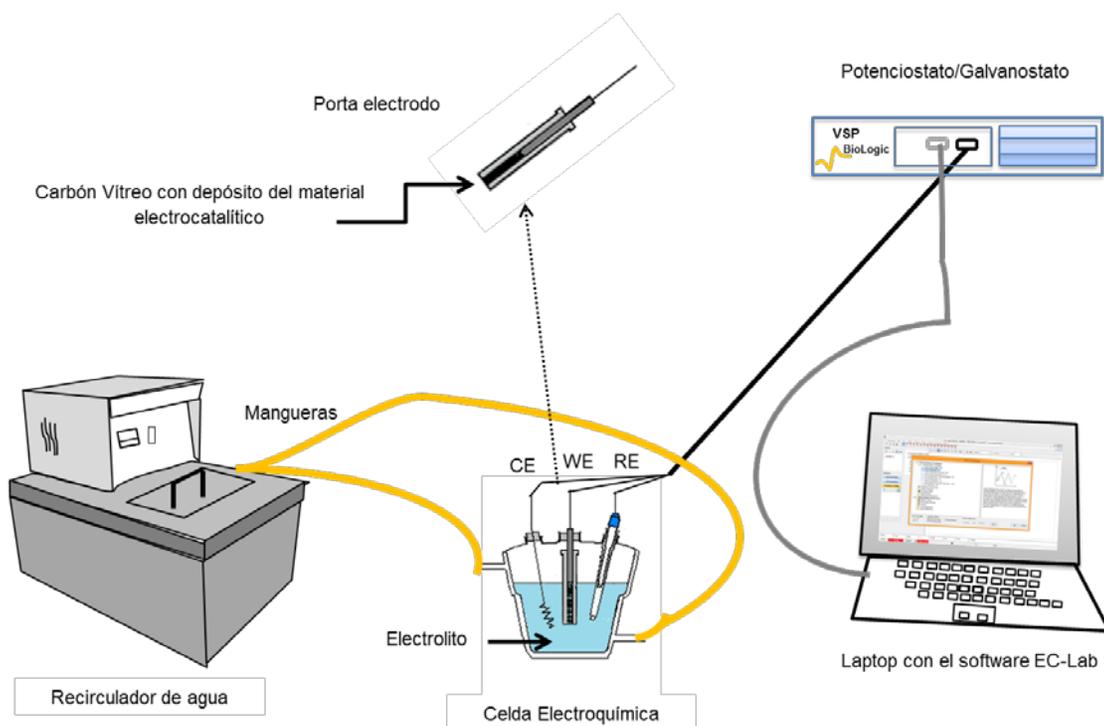


Figura 2.4.- Esquema del montaje de la celda electroquímica de tres electrodos con doble pared conectado a un recirculador de agua para mantener la temperatura constante (25 °C), así como la conexión de la celda a la instrumentación para la evaluación electroquímica del electrodo de trabajo.

Los tres electrodos de la celda están conectados al equipo potenciostato/galvanostato (VSP- Biologic), que es el dispositivo electrónico para controlar el potencial aplicado a la celda y ejecutar los experimentos electroquímicos. El sistema es referenciado como un circuito eléctrico. Se emplearon las técnicas de Voltamperometría Cíclica (CV) y Voltamperometría Lineal de barrido (LSV Linear Sweep Voltammetry) (Ver Anexo A.3 Técnicas Electroquímicas) por medio del software EC-Lab[®] V 10.23 instalado en una laptop y conectado al potenciostato como se muestra en el esquema de la Figura 2.4.

Con la técnica CV se impuso un potencial desde circuito abierto (OCP, diferencia de potencial entre las terminales a una corriente nula) hasta 0 V vs ENH a una velocidad de barrido de $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ repetidas veces para la limpieza del E_{WE} . Posteriormente, para conocer el intervalo de potencial para la REO y RRO, se aplicó una potencial considerando como inicio desde el OCP a -0.2 V vs RE, incrementando el potencial en 0.1 V en el rango de OCP a 1.5 V/RE, con una velocidad de barrido de $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. De manera inversa, se realizó el descenso del intervalo de potencial de 1.5 V a OCP en 0.1 V. Antes de cada prueba de CV se introduce un flujo de N_2 (Infra Co; Ultra High Purity UHP, 99.999% MIN) a través de la solución para estabilizar el OCP.

Delimitado el intervalo de potencial de interés, se desarrolló una secuencia experimental que corresponde a los intervalos de potencial para la RRO, seguida del intervalo de potencial para la REO, usando los intervalos de OCP a -0.2 V/RE y de OCP a 1.4 V/RE respectivamente, en un barrido lineal de $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ utilizando la técnica de Voltamperometría Lineal de Barrido LSV. Para ello, se saturó la solución electrolítica con O_2 (Infra Co; grado cero, UHP) para la RRO y con N_2 para la REO. Se repitió dos veces la secuencia experimental RRO-REO y viceversa sobre el mismo E_{WE} para simular los cambios en el modo FC y electrolizador en una celda real tipo PEM. La técnica VC fue también empleada en la secuencia experimental con fines de limpieza después de someter al E_{WE} en potenciales para la REO.

Contrario a la anterior prueba experimental, se sometió al E_{WE} por separado en los mismos intervalos de OCP a -0.2 y OCP a 1.4 V/RE, con CV a 300 ciclos. Todos los datos obtenidos del análisis electroquímico se graficaron con respecto al ENH.

2.4.3 Cálculo de parámetros cinéticos

Las ecuaciones cinéticas, por lo general, incluyen parámetros clásicos inherentes a las reacciones electroquímicas como lo son el potencial eléctrico y la corriente eléctrica. Cuando dos reacciones opuestas tienen lugar simultáneamente a la misma velocidad, se dice que hay un equilibrio químico. En los términos de velocidad para una especie en estado oxidado o reducido, es representado de la siguiente manera:



Es posible plantear constantes de velocidad para ambos sentidos (V_{red} y V_{ox}). Sin embargo, se debe tener en cuenta de que manera las concentraciones de las especies involucradas en la reacción definen el potencial de equilibrio (E). La ecuación de Nernst contempla la igualdad entre la actividad y la concentración de las especies en la reacción electroquímica como se muestra en la siguiente ecuación:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_O}{C_R} \quad [2.4]$$

donde las especies C_O y C_R se refieren a las concentraciones en el seno de la solución, E° al potencial estándar (1 atm y 25 °C), R a la constante de los gases ideales ($8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$), T la temperatura absoluta, n corresponde al número de electrones intercambiados en la reacción y F la constante de Faraday (96485 coulombios). La ecuación de Nernst da la relación entre la fuerza

electromotriz de una celda electroquímica y la constante de equilibrio de la reacción que tiene lugar.

Asimismo, se requiere que la teoría explique la dependencia observada de la corriente en función del potencial en diferentes circunstancias. La corriente puede ser limitada por la velocidad con que las especies electroactivas son transportadas a la superficie del electrodo (Ver Anexo A.2). La reacción en sentido derecho (reducción), como se muestra en la reacción 2.3, transcurre a una velocidad que es proporcional a la concentración de la especie oxidada (O) en la superficie del electrodo a un tiempo determinado (t) y para el sentido inverso se considera que la velocidad es proporcional a la concentración de la especie reducida (R) en un tiempo t , como se muestra en las siguientes ecuaciones.

$$V_R = K_R C_O(0, t) = \frac{i_c}{nFA} \quad [2.5]$$

$$V_O = K_O C_R(0, t) = \frac{i_a}{nFA} \quad [2.6]$$

donde i_c y i_a se refieren a los valores de corriente catódica y anódica respectivamente. De lo anterior se puede deducir que la velocidad neta de la reacción redox es:

$$V_{\text{neta}} = V_R - V_O = K_R C_O(0, t) - K_O C_R(0, t) = \frac{i}{nFA} \quad [2.7]$$

Dicho en otras palabras, la corriente total se puede descomponer en corrientes anódicas y corrientes catódicas como sigue:

$$i = i_c - i_a = nFA[K_R C_O(0, t) - K_O C_R(0, t)] \quad [2.8]$$

Por otro lado, a partir de la ecuación de Arrhenius es posible conocer las constantes k_R y k_O que se representan como:

$$K_R = K_R^\circ e^{-\alpha n F E / RT} \quad [2.9]$$

$$K_O = K_O^\circ e^{(1-\alpha) n F E / RT} \quad [2.10]$$

Sustituyendo la ecuación 2.9 y 2.10 en 2.8 se obtiene la ecuación de Butler-Volmer:

$$i = i_c - i_a = n F A k^\circ \left[C_O(0, t) e^{-\alpha n F (E - E^\circ) / RT} - C_R(0, t) e^{(1-\alpha) n F (E - E^\circ) / RT} \right] \quad [2.11]$$

La ecuación de Butler-Volmer se considera una ecuación fundamental para describir la transferencia electrónica, ya que relaciona los principales parámetros cinéticos a partir de los cuales se pueden establecer mecanismos de reacción y velocidades de transferencia electrónica. En el Anexo A.2, se encuentra información más detallada de los procesos en el electrodo y de los parámetros relacionados con la ecuación de Butler Volmer.

En una reacción electroquímica se requiere del suministro adecuado de reactantes a la superficie del electrodo y de la migración de los productos. La transferencia de carga y el transporte de masa son procesos consecutivos y alguno de los dos es la etapa determinante de la reacción. Hay tres diferentes mecanismos por los cuales las especies electroactivas disueltas pueden establecer el contacto con el electrodo o, por el contrario, las especies disueltas pueden ser transferidas dentro de la solución. Estos mecanismos son la migración, la difusión y la convección (Ver Anexo A).

En el estudio de la cinética y el mecanismo de reacción, el interés se enfoca en la etapa de la transferencia electrónica. Para que otros factores no interfieran, la experimentación se debe realizar en un régimen, el cual, no interfieran los fenómenos de transporte de masa donde el flujo

de especies hacia y desde la superficie del electrodo se conozca y se controle en forma precisa. Los métodos hidrodinámicos ofrecen esta alternativa [J. Bard., 2000].

2.4.4 Electrodo de disco rotatorio para la reacción de reducción del oxígeno

Para conocer los parámetros cinéticos y determinar la actividad electrocatalítica para la RRO de los materiales sintetizados, se utilizó el equipo de EDR tipo Pine Analytical rotator (EG&G PARC model 616) conectado al sistema electroquímico como se muestra en la Figura 2.5. Se realizó un barrido de potencial con la técnica de voltamperometría lineal en el intervalo de OCP a -0.2 V/RE, a una velocidad de barrido de 5 mV·s⁻¹, en condiciones de estado estacionario y a velocidades de rotación de: 200, 400, 600, 800, 1000, 1200 y 1500 rpm. Entre cada experimento a las diferentes velocidades de rotación, la solución electrolítica se saturó con O₂, hasta alcanzar un valor estable de OCP. Durante las pruebas se mantuvo una atmósfera de O₂ por encima de la solución para no intervenir en las mediciones, además, de mantener con el recirculador de agua una temperatura constante de 30 °C (Ver Figura 2.4).

Se utilizaron dos condiciones experimentales para analizar los parámetros antes y después de someter al E_{WE} a altos potenciales. La **condición 1** consistió en someter al E_{WE} a diferentes rpm, seguida de la técnica CV incrementando en 0.1 V desde el OCP hasta 1.4 V/RE a 10 mV·s⁻¹, seguido de una inversión del potencial desde 1.4 V/RE hasta el OCP, descendiendo en intervalos de 0.1 V. Se repitió la condición experimental haciendo una limpieza electroquímica al electrodo.

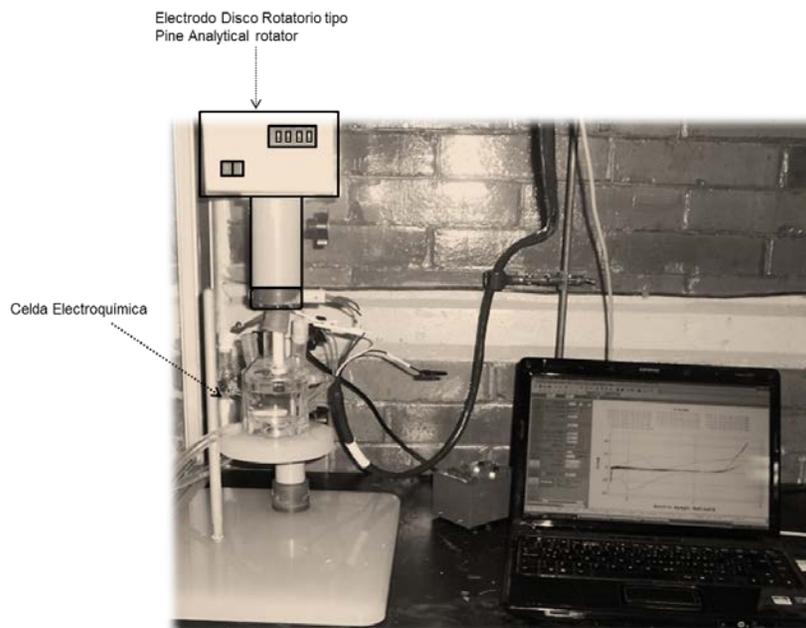


Figura 2.5.- Sistema electroquímico con la conexión del electrodo de trabajo al equipo de electrodo disco rotatorio tipo Pine Analytical Rotator (EG&G PARC model 616).

En la **condición 2**, se procedió de manera inversa, se inició con un barrido desde el OCP hasta 1.4 V/RE con la técnica CV, posteriormente se realizó una limpieza electroquímica y finalmente el uso del EDR a diferentes rpm. En ambas condiciones experimentales se obtuvo la repetición del EDR para analizar el cambio al llevar a cabo la REO.

El proceso determinante de una reacción, se manifiesta en las curvas de polarización mediante tres regiones características asociadas al control cinético, mixto y difusional (Ver anexo A.3.2). La región de control cinético se caracteriza porque la corriente obtenida es independiente de la velocidad de rotación del electrodo y depende únicamente de la transferencia de carga. La región controlada por el transporte de materia, se caracteriza por un incremento de la corriente con el aumento en la velocidad de rotación ya que por medio de un mecanismo de difusión, la especie llega al electrodo, y finalmente la región de control mixto, comprende tanto el control cinético como el control difusional.

La determinación de los parámetros cinéticos se llevó a cabo, realizando la corrección de la corriente total (i) por la aportación de la transferencia de masa con la relación de Koutecky–Levich:

$$1/i = i/i_k + 1/Bw^{1/2} \quad [2.12]$$

en donde i es la corriente generada por la reacción que se lleva a cabo, w la velocidad de rotación del EDR y B la pendiente de Levich dada por:

$$B = 0.2nFDc^{2/3}V^{-1/6} \quad [2.13]$$

donde n es el número de electrones transferidos relacionados con la RRO, F es la constante de Faraday (96500 C), c se refiere a la concentración del oxígeno disuelto en H_2SO_4 0.5 M (1.1×10^{-6} mol·cm⁻³), D es el coeficiente de difusión del oxígeno disuelto (1.5×10^{-5} cm²·s⁻¹) y ν es la viscosidad cinemática del H_2SO_4 0.5 M (1×10^{-2} cm²·s⁻¹) [nastasijević ,N. A., et. al., 1987; Ezeta Mejía, Araceli, 2012]. Se considera el valor de 0.2 cuando w es expresada en rpm. De los datos (i vs E) a diferentes rpm, se selecciona la zona limitada por difusión, a diferentes potenciales, con el propósito de obtener la corriente límite ($i_{lim}=Bw^{1/2}$), a partir de B [nastasijević ,N. A., et. al., 1987; Ezeta Mejía, Araceli, 2012]

A partir de la corrección de la corriente total por la contribución del transporte de masa se determinaron los parámetros cinéticos usando la ecuación:

$$i_K = \frac{i_{exp} \times i_{lim}}{i_{lim} - i_{exp}} \quad [2.14]$$

El área electroactiva fue estimada considerando la B teórica y la B de datos experimentales.

2.5 Evaluación en la celda de membrana de intercambio protónico

Los materiales electrocatalíticos fueron caracterizados en un sólo sistema PEM que fungió como electrolizador y FC. Se integró el material electrocatalítico como parte de los componentes de la celda PEM (Ver Capítulo I), para ello se realizó un ensamble membrana electrodo. En esta sección se explica el proceso realizado para el análisis electroquímico en una URFC.

2.5.1 Preparación del ensamble membrana electrodo

Se utilizó como membrana el Nafion® 115 perfluorsulfónico (Dupont, peso equivalente de 1100 g/mol y espesor seco de 0.178 mm). Se cortó la membrana con un área geométrica cuadrada de 5 cm² con 2 cm adicionales en cada lado. La membrana fue sometida a un baño químico para remover impurezas (trazas de los contaminantes orgánicos e inorgánicos con peróxido de hidrógeno H₂O₂ al 3 %, seguido de ácido sulfúrico a 2 M H₂SO₄) y finalmente se sumergió en H₂O desionizada.

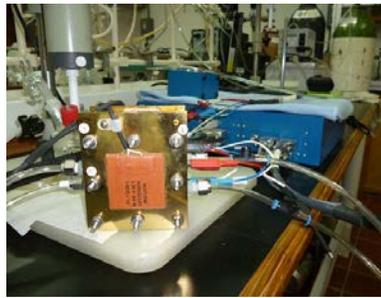
Para la elaboración del electrodo de oxígeno se depositó sobre la membrana de Nafion el Pt_xRu_yIr_z por medio de un rociado caliente. El Pt_xRu_yIr_z fue dispersado en H₂O desionizada y 33 % de Nafion® líquido (5 wt % Aldrich) en peso y puesto en agitación ultrasónica a 70 °C hasta la evaporación de los solventes. Pulverizando los residuos, se adicionó alcohol propanol para su depósito con un aerógrafo sobre la membrana de 5 cm². Se utilizó una parrilla eléctrica a 70 °C como soporte de la membrana durante el depósito. Para el electrodo de hidrógeno se empleó 30 % de Pt soportado con Vulcan XC-72 que fue depositado sobre el difusor (E-TEK, PEMEAS, Boston, USA) empleando el método de pasta. Finalmente, el ensamble membrana- electrodo fue sometido a una presión de 400 kg·cm⁻² y a una temperatura de 120 °C durante 90 segundos. La masa

electrocatalítica para cada electrodo fue de 3 a 5 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ para el electrodo de oxígeno y de 0.5 a 1 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ de Pt para el hidrógeno.

2.5.2 Evaluación electroquímica con voltamperometría lineal

En la Figura 2.6 se muestra la celda PEM de 5 cm^2 que se evaluó, donde se acopló el Ensamble Membrana Electrodo. Para el modo de FC, se ocuparon los gases de oxígeno puro (Praxair® 4.3 UHP) e hidrógeno (Praxair® research grade) a una presión de 2.11 $\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ (30 psi) con un flujo de 100 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ y 50 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Para el modo de Electrolizador, del lado del oxígeno, se mantuvo un flujo constante de agua desionizada (5 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$). La celda fue conectada a un PS-CompuCell y a una estación electroquímica PSDM para las condiciones experimentales. Ambos equipos operaron con el potencióstato PGSTAT 302 conectado a un Booster de 20 A (Autolab Company) para las pruebas electroquímicas como se muestra en la Figura 2.6 (b) y (c).

La evaluación de la celda PEM consistió en la obtención de las curvas de polarización con la técnica de Voltamperometría Lineal (VL) en una secuencia experimental iniciando con el modo de FC seguido del modo electrolizador. Para la FC se configuró la prueba en un barrido de 10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ iniciando en un OCP hasta 0.25 V; cambiando las condiciones al modo de electrolizador se inició desde 0.8 V hasta 1.8 V en un barrido de 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Las pruebas fueron realizadas a diferentes temperaturas (30, 60 y 80 °C) en los dos modos de operación de la celda URFC.



(a)



(b)



(c)

Figura 2.6.- Equipo utilizado para evaluar los materiales electrocatalíticos en una (a) celda PEM en el modo de celda de combustible y modo electrolizador (URFC). (b) PGSAT 302 Autolab arriba y Booster 20 A Autolab abajo y (c) Estación de prueba PSCompuCell y PSDM conectados a la celda PEM.

II. RESULTADOS EXPERIMENTALES DEL $Pt_xRu_yIr_z$

3.1 Introducción

Este capítulo describe los resultados obtenidos de la caracterización físico-química y electroquímica del material trimetálico $Pt_xRu_yIr_z$ sintetizado por la técnica de reducción química. Este capítulo está dividido en dos secciones: 3.1 Comparación del $Pt_xRu_yIr_z$ con Pt_xIr_z , Pt, Ru e Ir, y 3.2 Características del $Pt_xRu_yIr_z$ al variar la composición. En la primera sección se realiza un análisis de la caracterización del $Pt_xRu_yIr_z$, que corresponde a la muestra M1 en comparación con el Pt_xIr_z , (M6), así como la de los elementos que los constituyen para conocer el comportamiento de cada material, antes de combinarse, y así tener referencia de la influencia de cada elemento. En la sección 3.2, se analiza el efecto que tiene el $Pt_xRu_yIr_z$ al variar el contenido entre el Pt e Ir; las muestras fueron denominadas en el capítulo II como M1, M2, M3, M4 y M5. La discusión de las secciones en este capítulo, contiene el análisis de los resultados obtenidos por técnicas como Difracción de Rayos X, análisis del área superficial por Adsorción de Nitrógeno, Microscopia Electrónica de Transmisión y de Barrido; así como el análisis electroquímico llevado a cabo en una celda convencional de tres electrodos y evaluación en una celda tipo PEM en modo de electrolizador y FC.

3.2 Comparación del $Pt_xRu_yIr_z$ con Pt_xIr_z , Pt, Ru e Ir

3.2.1 Difracción de rayos-X

En la Figura 3.1 se muestran los difractogramas obtenidos de las muestras de platino, iridio y rutenio sintetizadas por reducción química. El difractograma de la Figura 3.1 (a) corresponde al platino sintetizado; se puede observar que los picos de DRX obtenidos, coinciden con la estructura fcc del platino [JCPDS 04-0802] con parámetro de red, $a=3.9231$ Å. La Figura 3.1 (b) muestra el difractograma obtenido del iridio sintetizado que se identifica con la estructura cristalina fcc y parámetro $a=3.8394$ Å del Ir [JCPDS 06-0598]. En la Figura 3.1 (c) se muestra el difractograma del rutenio sintetizado, identificando la fase del rutenio [JCPDS 06-0663] de forma hexagonal con parámetros de red $a=2.7058$ Å y $c=4.2819$ Å. El rutenio sintetizado presentó la característica de ser un material poco cristalino, debido al ancho de los picos presentado en el patrón de DRX en comparación con las tarjetas JCPDS. Al examinar el difractograma del platino sintetizado, el cual presenta picos bien definidos, en contraste con la del iridio y rutenio que son anchos y con baja intensidad en el difractograma, el platino es más cristalino. Durante la identificación de estos tres materiales, no se encontró la presencia de formación de algún otro material involucrado en el proceso de preparación de éstos, por lo que se considera que la técnica de síntesis es adecuada, desde el punto de vista de la formación de los metales.

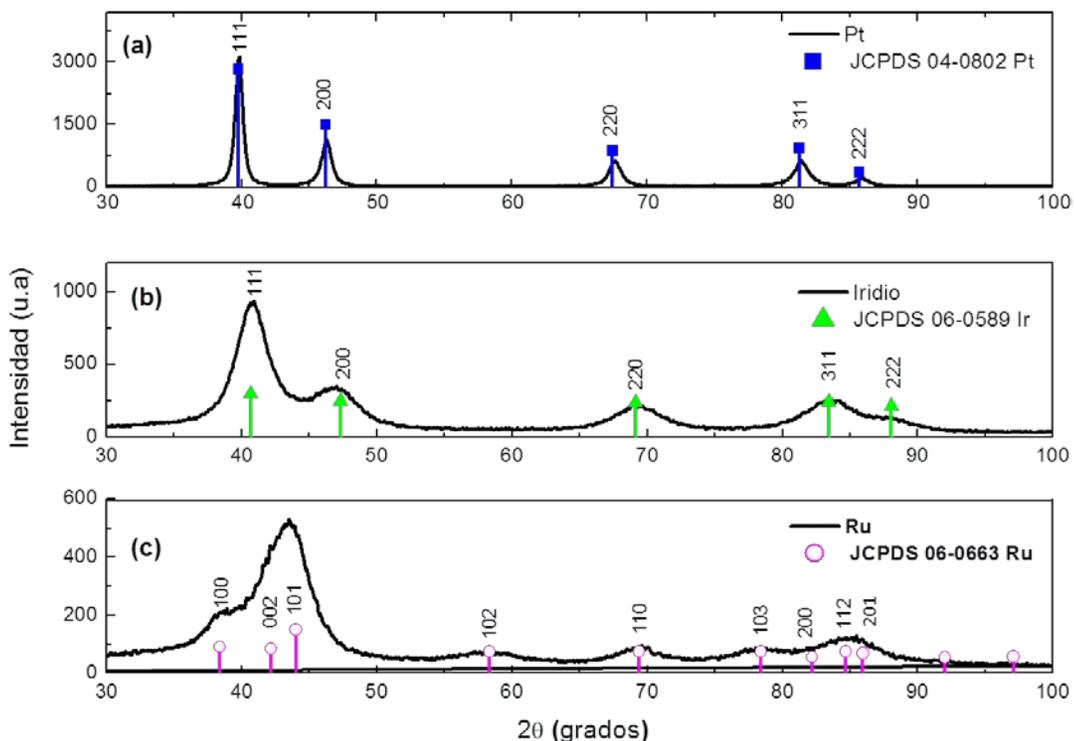


Figura 3.1.- Patrón de DRX del Pt, Ir y Ru en donde (a) corresponde al Pt y donde se superpone la tarjeta JCPDS del Pt, (b) corresponde al Ir y se superpone el JCPDS del Ir y (c) corresponde el Ru junto con la tarjeta JCPDS del Ru.

Teniendo como referencia a los patrones de DRX de los elementos sintetizados individualmente, se espera, que al reaccionar la solución precursora de las sales con la solución acuosa del NaBH_4 , se de la formación de una nueva fase ternaria y/o fases secundarias. En la Figura 3.2 se muestran los patrones de difracción obtenidos de la muestra M6, material binario Pt_xIr_z , de la muestra M1, material trimetálico $\text{Pt}_x\text{Ru}_y\text{Ir}_z$, y de la muestra Mm; esta última, como resultado de mezclar Pt, Ru e Ir (sintetizados individualmente) en las mismas proporciones que la muestra M1. En la Figura 3.2 (a) se observa que los picos de M6 coinciden con los picos de la tarjeta JCPDS 04-0802 del platino, sin embargo, de los cinco picos de difracción, característicos de los ángulos de las reflexiones de los planos cristalinos (111), (200), (220), (311) y (222), los dos

ultimos están desplazados a la derecha del valor 2θ del platino. Cabe destacar que durante la preparación, el contenido de iridio fue de 5 % en peso y del cuál es corroborado mediante la técnica de EDS en la siguiente sección. Por otro lado, en el difractograma obtenido de la muestra M1, Figura 3.2 (b), se obtuvo también cinco picos de difracción, desplazados hacia un ángulo mayor con respecto a la tarjeta JCPDS 04-0802 del Pt y un desplazamiento hacia un ángulo menor con respecto a la tarjeta JCPDS 06-0598 del Ir. El patrón de difracción obtenido de la muestra M1 tuvo semejanza con los valores de 2θ asignados a la fase bimetálica JCPDS 01-071-9289 del PtIr en los ángulos de reflexión de los planos cristalinos (111), (200), (220), (311) y (222). Por lo anterior, en los patrones de difracción de las muestras M6 y M1 de la Figura 3.2 (a) y Figura 3.2 (b) no se identificaron, la existencia de una posible fase con rutenio, formación de algún óxido, u otra fase procedente de los materiales utilizados para la síntesis. De manera que, sólo como comparación, en la Figura 3.2 (c) se presenta el difractograma de la muestra Mm, donde se identificó la fase atribuida a la tarjeta JCPDS 04-0802 del Pt, en los ángulos de reflexión de los planos cristalinos (111), (200), (220), (311) y (222). Sin embargo, sobresale en el difractograma, un pico que corresponde con la tarjeta JCPDS-0663 de la fase hexagonal del Ru. En el recuadro de la Figura 3.2, se muestra una ampliación en el intervalo 2θ (36 a 50°) dónde se identifica la fase del Ru.

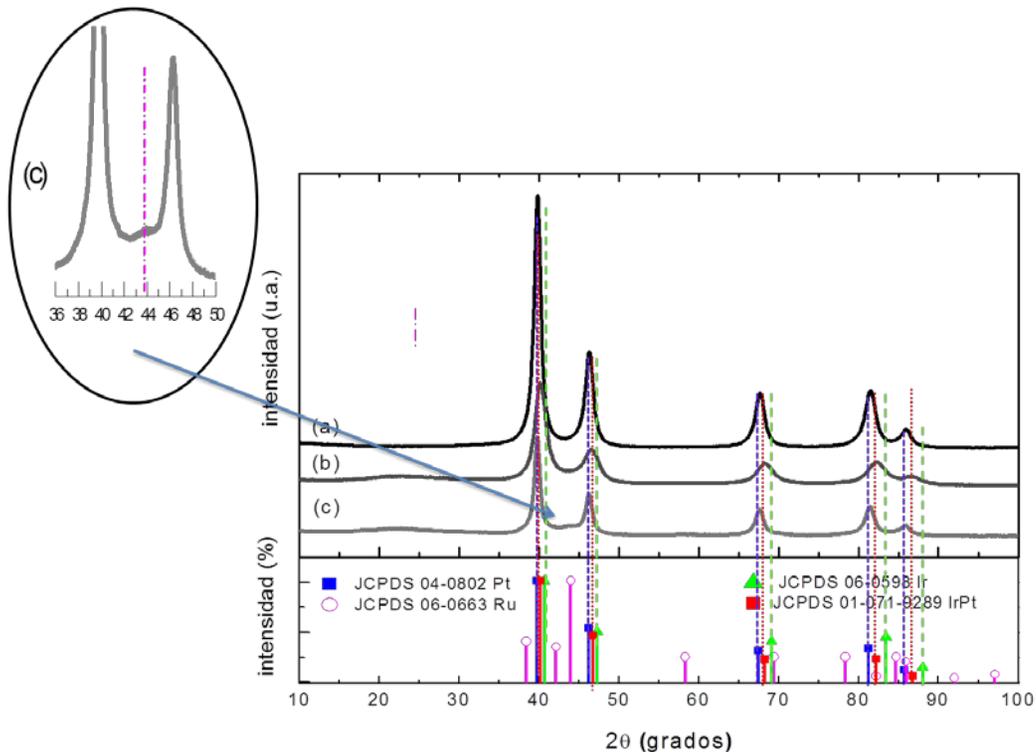


Figura 3.2.- Patrón de DRX de la (a) Muestra M6 correspondiente al material bimetalico Pt_xIr_z , de la (b) Muestra M1, material trimetalico $Pt_xRu_yIr_z$ y de la (c) Muestra Mm, mezcla de Pt, Ru e Ir en las proporciones de M1. Así mismo, los patrones estandar correspondientes a las tarjetas de, IrPt [JCPDS 01-0719289], Pt [JCPDS 04-0802], Ru [JCPDS 06-0663] y al Ir [JCPDS 06-0598].

Wang J., *et al.* (2008) y Chen Aicheng *et al.* (2010) reportaron las características obtenidas del Pt, Pt-Pd, Pt-Ir y Pt-Ru preparados con un método hidrotérmico. Observaron que los patrones de DRX de los materiales bimetalicos tenían un incremento en los valores de 2θ con respecto al patrón de DRX del Pt. Los tres materiales bimetalicos mostraron valores de 2θ característicos de las reflexiones de los planos (111), (200) y (220) de la estructura cristalina fcc. Concluyeron, que de acuerdo al cálculo del parámetro de red (a), el desplazamiento de los picos de DRX es debido a la disminución del parámetro de red por la adición del Ru o Ir en la fase del Pt. En la investigación de Sivakumar Pasupathi (2006) al preparar Pt-Ru-Ir (con una proporción atómica de Pt:Ru:Ir en 63:35:2 y 54:30:16) y Pt-Ru (Pt:Ru, 68:32) por la técnica de depósito en fase vapor, obtuvo patrones de DRX de los materiales, similares al patrón DRX de la estructura cristalina fcc del Pt.

Por otro lado, Liang Yongmin (2006) en su análisis del PtRuIr/C con respecto al PtRu/C, publicó que ambos patrones de DRX de los materiales, poseen las características de la estructura cristalina fcc del Pt [Radmilovic V., 1995; Yang B., *et al.*, 2003], sin embargo, los valores de los ángulos de las reflexiones de los planos cristalinos del PtRuIr/C se encontraron desplazados a la derecha de los del PtRu/C. De acuerdo a lo descrito anteriormente, se puede decir, que los valores de los ángulos obtenidos en la muestra M1 con relación a los de la JCPDS 04-0802 del Pt, se encuentran desplazados por la introducción del Ir y Ru a la red del platino formandose una solución sólida. Por otra parte, la coincidencia del patrón de DRX de M1 con la tarjeta JCPDS 01-071-9289 del PtIr, deja en claro, que el ancho de los picos de difracción es debido al contenido de Ru. Yang Bo, (2003) en su publicación en la preparación del PtRu/C encontró por medio de la fórmula propuesta por Antolini [Antolini, E., *et al.*, 2000 y 2001] que sólo un porcentaje de rutenio es parte del material binario PtRu y que otra se encuentra en una fase amorfa. Zhang Xin (2003) en su síntesis y análisis del PtRu reportó la formación de una solución sólida a través del análisis de DRX y DE (Difracción de Electrones), sin embargo por XPS detectó la presencia de Pt⁰, Ru⁰, Ru^{IV} en RuO₂ y Ru^{VI} en RuO₃, haciendo evidente la existencia de la fase bimetálica PtRu además de RuO₂ y RuO₃ con su método de preparación. Regresando al análisis de los resultados obtenidos en este proyecto de investigación, los tres difractogramas de las muestras M6, M1 y Mm tienen cinco picos de difracción característicos de la estructura cristalina fcc del Pt, aunque con un desplazamiento del valor 2θ entre los tres difractogramas.

En la Tabla 3.1 se presentan los valores obtenidos del análisis de los patrones de DRX por medio del software JadeTM. Se reportan los valores de 2θ, porcentaje de intensidad y ancho de los picos de difracción obtenidos, así como distancias interplanares calculadas y tamaño de grano estimado con la ecuación de Scherrer. Del lado derecho de la tabla, se dan a conocer los valores de las tarjetas JCPDS de interés para realizar la comparación cuantitativa a los valores del patrón DRX obtenidos para cada una de las muestras. Es de notar que los valores de la distancia interplanar obtenido de la muestra M1 en comparación con la obtenida del Pt sintetizado, tiene una

disminución, lo cual, corrobora lo reportado por Wang J. (2008). Se puede observar, también, este cambio en la distancia interplanar, en los valores entre las tarjetas JCPDS 04-0802 del platino y de la JCPDS01-071-9289 del PtIr. El tamaño de grano estimado a partir del pico de difracción máximo de las muestras preparadas en este trabajo son de 143, 113, 89 Å, para el Pt, para la M6 y para la M1, respectivamente. Aricó A.S., (2002) analizó la variación del contenido de Ru en la preparación del Pt-Ru. Él publicó que, conforme se aumenta el contenido de Ru en Pt, los picos de DRX obtenidos a diferentes composiciones, observó un incremento de los ángulos de reflexión, en comparación con sólo Pt, además del aumento en el ancho de los picos, conforme al contenido de Ru. Al no encontrar evidencia de las fases de Ru y RuO₂ por DRX en los materiales preparados, además de observar el cambio en el parámetro de red y tamaño de grano estimados, propuso que existe una solución sólida entre el Pt y Ru. Solla Gullón J (2004) preparó al Pt-Ru utilizando una microemulsion para reducir las sales del platino y rutenio con NaBH₄. En la variación del contenido de Ru hace referencia a los mismos resultados de Aricó por DRX. En el análisis de Solla Gullón, se reportó que al incrementar el contenido de Ru en la síntesis, obtiene una gradual pérdida en la intensidad de los picos de DRX, lo cual, es indicativo que sólo una parte del Ru es contenida en la fase bimetálica del PtRu y que otra parte se encuentra en estado amorfa [Watanabe M., 1987; Gasteiger H. A., 1993]. Por lo que, el material ternario de la muestra M1 podría tener éstas mismas características.

Iroji T. (2005) evaluó al PtIr en diferentes proporciones sintetizados por el método de reducción de las sales H₂PtCl₆ y H₂IrCl₆ en solución alcalina. Él analiza el resultado del patrón de DRX de la muestra Pt₈₇Ir₁₃ (relación atómica) en comparación de los patrones obtenidos de otras cuatro composiciones (Pt₉₅Ir₅, Pt₇₉Ir₂₁, Pt₆₃Ir₃₇, Pt₄₄Ir₅₆), dónde especifica el cambio del pico de difracción en el ángulo de reflexión del plano cristalino (220) de la estructura fcc del Pt conforme aumenta la proporción del Ir. De los valores de 2θ obtenidos de la muestra M6 del trabajo de investigación, con relación a la fase del Pt JCPDS 04-0802, se puede observar un incremento de

los ángulos correspondientes a las reflexiones de los planos cristalinos (220), (311) y (222). Estos valores se pueden ver cuantitativamente en la Tabla 3.1.

Del análisis realizado por diferentes investigadores en la preparación del Pt-Ru con las diferentes relaciones atómicas, se ha encontrado que existe una tendencia en la formación de la fase fcc, inclusive con un alto contenido de Ru (hasta un 60 % atómico). En este caso, sólo se agregó el 40 % en peso, del contenido de Ru, que es corroborado en la sección 3.2.2. Es importante complementar los resultados con la técnica de microscopía electrónica de barrido y de transmisión para conocer la morfología e indexación de las fases existente en el $Pt_xRu_yIr_z$.

Tabla 3.1.- Resultados del análisis de los difractogramas con el equipo Rigaku DMAX-2200 Cuka ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) y el software Jade 6.5.

Resultados de la prueba							Identificación de las JCPDS					
Ángulo		Distancia interplanar	Intensidad	Ancho	Tamaño de grano							
Muestra	2 θ	d(Å)	I%	Área del pico	FWHM	XS(Å)	Fase ID	d(Å)	I%	(h k l)	2 θ	Resta (2 θ)
Ir	40.92	2.2036	100	348.4	0.99	86	06-0598 Ir	2.217	100	(1 1 1)	40.662	-0.258
	47.282	1.9209	14.4					1.9197	50	(2 0 0)	47.313	0.03
	68.92	1.3613	16.1	50.8	0.899	108		1.3575	40	(2 2 0)	69.142	0.222
	83.543	1.1563	10.7					1.1574	45	(3 1 1)	83.445	-0.098
Ru	42.02	2.1484	2				06-0663 Ru	2.142	35	(0 0 2)	42.152	0.132
	43.86	2.0625	100	116.6	0.942	91		2.056	100	(1 0 1)	44.005	0.145
	69.619	1.3494	21.4					1.353	25	(1 1 0)	69.405	-0.214
Pt	39.84	2.2608	100.0	2052.5	0.599	143	04-0802 Pt	2.265	100	(1 1 1)	39.763	-0.077
	46.3	1.9593	74.9	813.7	0.714	122		1.9616	53	(2 0 0)	46.243	-0.057
	67.58	1.385	59.6	455.3	0.793	121		1.3873	31	(2 2 0)	67.454	-0.126
	81.42	1.181	82.5	433	0.858	123		1.1826	33	(3 1 1)	81.286	-0.134
	85.88	1.1307	30.9	138.3	0.864	126		1.1325	12	(2 2 2)	85.712	-0.168
Pt _x Ir _z (M6)	39.82	2.2619	100	727074	0.759	113	04-0802 Pt	2.265	100	(1 1 1)	39.763	-0.057
	46.3	1.9593	34.2	276391	0.843	104		1.9616	53	(2 0 0)	46.243	-0.057
	67.68	1.3832	18.4	154601	0.875	111		1.3873	31	(2 2 0)	67.454	-0.226
	81.52	1.1798	17.2	154320	0.935	113		1.1826	33	(3 1 1)	81.286	-0.234
	85.96	1.1299	5.1	43970	0.896	123		1.1325	12	(2 2 2)	85.712	-0.248
Pt _x Ru _y Ir _z (M1)	40.16	2.2436	100	267476	0.955	89	01-071-9289 IrPt	2.242	100	(1 1 1)	40.18	0.02
	46.62	1.9466	23.7	68312	1.03	85		1.942	45,5	(2 0 0)	46.74	0.12
	68.24	1.3732	14.1	39691	1.003	97		1.373	22,8	(2 2 0)	68.24	0
	82.28	1.1708	12.5	36719	1.046	102		1.171	23,2	(3 1 1)	82.26	-0.02
	86.66	1.1225	3.7	10661	1.018	108		1.121	6,4	(2 2 2)	86.7	0.04
Mezcla Pt,Ru,Ir (Mm)	39.8	2.263	100	260130	0.682	126	04-0802 Pt	2.265	100	(1 1 1)	39.763	-0.037
	46.28	1.9601	38.39	110625	0.756	116		1.9616	53	(2 0 0)	46.243	-0.037
	67.66	1.3836	23.79	74187	0.818	118		1.3873	31	(2 2 0)	67.454	-0.206
	81.44	1.1808	23.39	78823	0.884	120		1.1826	33	(3 1 1)	81.286	-0.154
	85.96	1.1299	7.19	23880	0.871	126		1.1325	12	(2 2 2)	85.712	-0.248

3.2.2 Microscopia electrónica de barrido y microanálisis químico por espectroscopia de energía dispersa de rayos-X

En la Figura 3.3 se presentan las imágenes obtenidas por SEM para la muestra M6 en dos zonas diferentes. En la topografía mostrada en la Figura 3.3 (b), se observan aglomerados con relieves diferentes en comparación a la topografía de la Figura 3.3 (a). La diferencia de contraste en las imágenes, es atribuible a la profundidad de campo, donde una superficie con bajo relieve se observa más oscura. A una mayor ampliación (450 kX), como se muestran en los recuadros de cada micrografía, se observa partículas con un diámetro menor a los 20 nm. Debido al tamaño de la partícula se realizó el análisis de TEM, cuyos resultados se discuten en la sección 3.2.3.

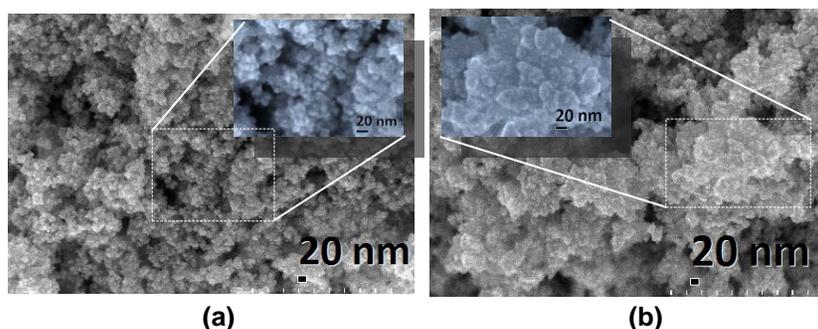


Figura 3.3.- Imágenes del HRSEM de la muestra M6 (Pt_xIr_z) a través de los electrones secundarios.

En la Figura 3.4 se presenta la morfología de la muestra M1 ($Pt_xRu_yIr_z$) en dos zonas, con aumentos de 120 y 150 kX, respectivamente. En la Figura 3.4 (a) se pueden apreciar partículas muy aglomeradas entre sí, con apariencia de cúmulos en la totalidad de la muestra y algunos segregados en forma de nanoalambres. En la Figura 3.4 (b) se aprecia con más detalle los nanoalambres con un diámetro menor a 10 nm. Por definición, nanoalambre es una estructura que tiene un tamaño lateral restringido a diez o menos nanómetros y de longitud libre. En la revisión bibliográfica se encontró la publicación de formaciones de nanoalambres, así como nanotubos en la preparación de los materiales de Pt-Ru y Pt; entre ellos: Liu F. (2005) sintetizó multisegmentos

de Pt-Ru por medio de la técnica de electrodeposición, obteniendo nanotubos de 200 nm de diámetro. Chen J., *et al.* (2004-2006) reportaron la síntesis de nanoestructuras de platino en forma de nanoalambres de 5 nm de diámetro.

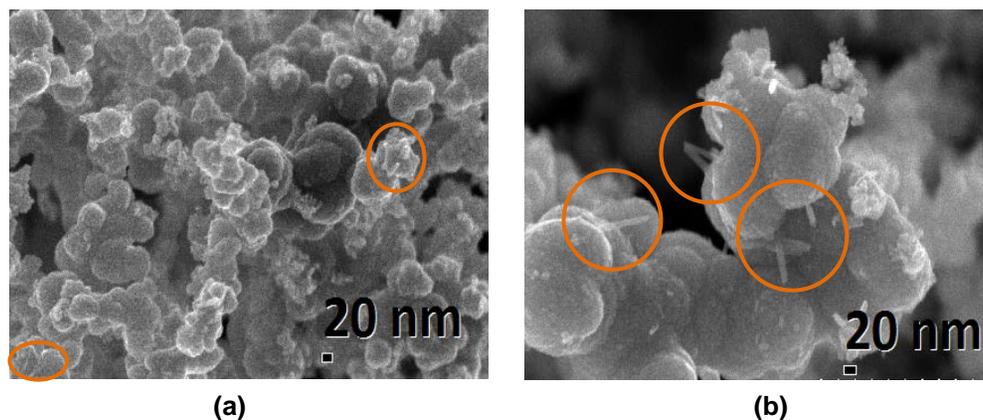


Figura. 3.4.- Imágenes del HRSEM de la muestra M1 ($Pt_xRu_yIr_z$) por medio de electrones secundarios

Con el análisis del SEM empleando los electrones retrodispersados, se puede obtener una imagen que relacione la composición del material empleando diferentes contrastes conforme al número atómico de los elementos que la integran; con esto se indica a los elementos presentes en la muestra [González M. G., y Noguez A. E., 2009]. En la Figura 3.5 se muestran las micrografías (50 kX) obtenidas de la muestra M6 (a), M1 (b) y Mm (c) sintetizados. La muestra M6 presenta una morfología homogénea en tamaño, así como en tonalidad. Por otro lado, en la Figura 3.5 (b) se observa que M1 contiene dos diferentes contrastes, con mayor proporción la zona más clara, es decir, de mayor intensidad. De los tres elementos contenidos en el material, el rutenio tiene menor número atómico ($Z=44$), que el platino ($Z=78$) e Iridio ($Z=77$), por tanto, las zonas claras son atribuidas al elemento de platino y de menor intensidad al rutenio. En la Figura 3.5 (c) se observa la misma situación que en (b), con la diferencia de distribución de los contrastes, es decir, la distribución de los elementos. El iridio es cercano en número atómico al platino y se corrobora por EDS (Figura 3.6) que el contenido es bajo, por lo que no se distingue un tercer contraste.

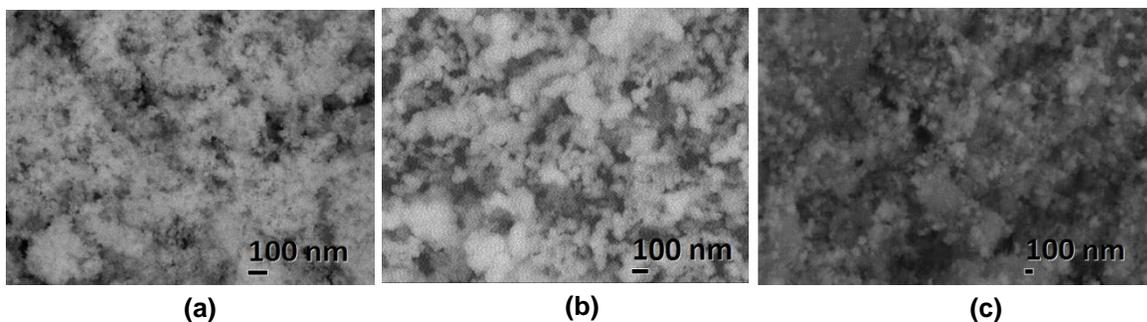


Figura 3.5.- Micrografías de las muestras (a) M6, (b) M1 y (c) Mm por medio de electrones retrodispersados

En la Tabla 3.2 se muestran los resultados obtenidos de la cuantificación elemental de las muestras M1 y M6. Los resultados mostraron tener aproximaciones a la relación propuesta en cada muestra. Sin embargo, en la muestra M6 se reporta el contenido de oxígeno, donde posiblemente proviene de la oxidación de los metales durante la síntesis. Otra atribución, es probable a la contaminación durante el análisis de EDS, ya que en la obtención de varios espectros de la muestra M1, también se reportó el contenido de oxígeno, como se puede ver en la Figura 3.26. Con la técnica EDS es posible analizar todos los elementos de la tabla periódica con número atómico $Z \geq \text{Be}$ (Berilio), con una exactitud en el análisis cuantitativo del 2-5% para elementos con $Z > 9$ [González Mancera 2009]. El número atómico del oxígeno es $Z=8$, por lo que su cuantificación no es muy apropiada. En la Figura 3.6 se muestran los espectros obtenidos de la muestra M6 y M1. En dichos espectros se muestran las energías características de rayos X por debajo de los 3 keV, identificando a las provenientes de las capas como Ru L (2.55 keV), Ir M (1.98 KeV) y Pt M (2.05 keV) donde el Ir y Pt son muy cercanos. Los picos no señalados en la Figura 3.26 son identificadas como parte del sustrato donde fue colocado el polvo para su análisis.

Tabla 3.2.- Resultados del análisis por EDS de las muestras M1 y M6.

Muestra	M1		M6	
Elemento	% en Peso	% atómico	% en Peso	% atómico
Ru	25.89	40.225	-	-
Ir	6.975	5.705	3.57	2.505
Pt	67.135	54.07	92.58	64.83
O	-	-	3.85	32.665

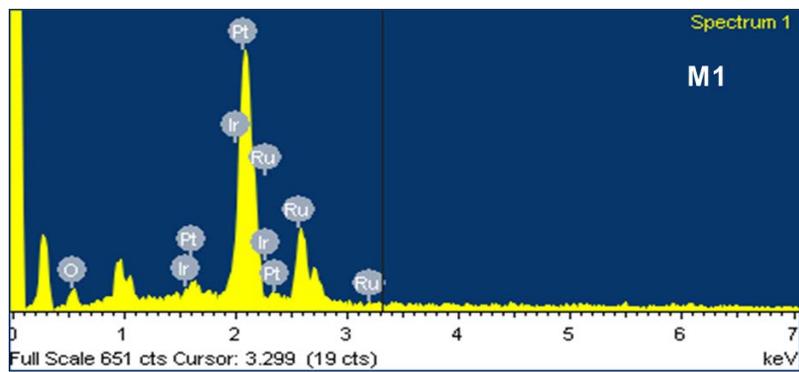
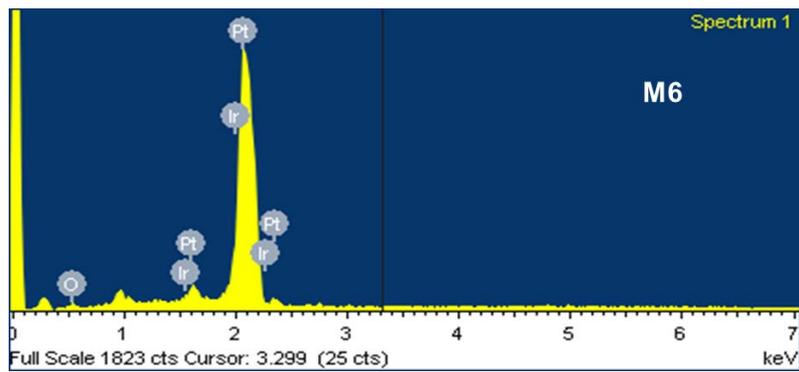


Figura 3.6.- Espectros de rayos X por EDS de las muestra M6 y M1.

3.2.3 Microscopia electrónica de transmisión

En la Figura 3.7 se presentan las imágenes obtenidas con el microscopio JEOL JEM 1200EX de la muestra M6. En la Figura 3.7 (a) se muestra una micrografía en modalidad de campo claro (250 kX), donde se observa que M6 es un material aglomerado. En la Figura 3.7 (b) se puede ver que también, es un material policristalino por presentar un patrón de difracción de electrones en forma de anillos. Se indexó la información de los cinco anillos presentes, de los cuales, los primeros tres anillos coincidieron con las distancias interplanares de la JCPDS 06-0598 del Ir con los índices de Miller de (111) (200) y (220). Los dos últimos anillos fueron identificados con los índices de Miller (420) en las fases de Pt y PtIr, JCPDS 04-0802 y JCPDS 01-071-9289, respectivamente (ver la Tabla B1 del anexo B).

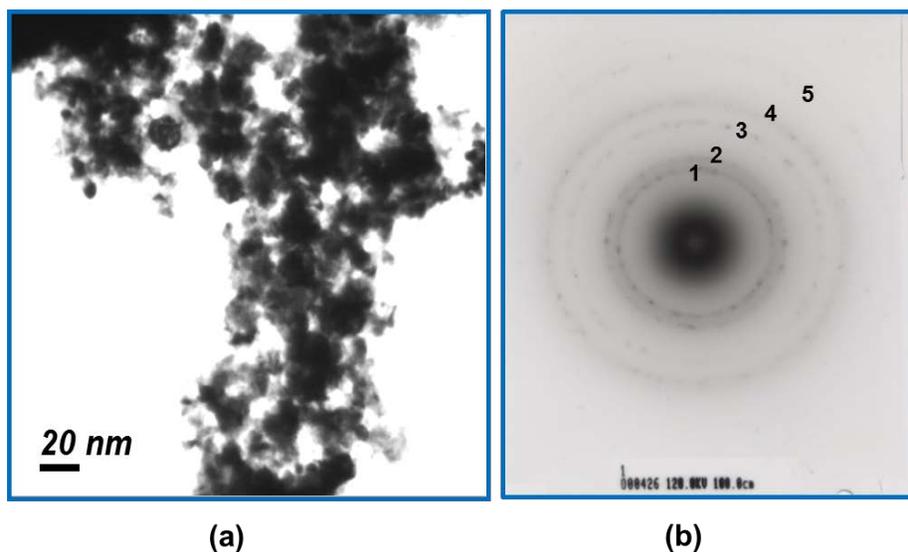


Figura. 3.7.-Imágenes de TEM de la muestra M6 en (a) modalidad de campo claro y en el (b) patrón de difracción de electrones.

En la Figura 3.8 se presentan las imágenes obtenidas de la muestra M1. En la Figura 3.8 (a) se puede observar que M1, está conformada por partículas aglomeradas, y algunas dispersas, como se muestra en el círculo y rectángulo dibujados en la micrografía. Eguiluz, K.I.B. (2008)

sintetizó por medio del método de Sol-Gel al $Pt_x(Ru-Ir)_y/C$ en varias composiciones. En su análisis, por medio de HRTEM de la composición $Pt_{0.75}(Ru-Ir)_{0.25}/C$, encontró partículas dispersas, las cuales, corresponden al Pt; así como, corroboró por medio de EDX, que un porcentaje de platino es dispersado y que otra parte forma aglomerados de aproximadamente 10 nm, debido a las pequeñas cantidades de Ru e Ir sobre el Pt.

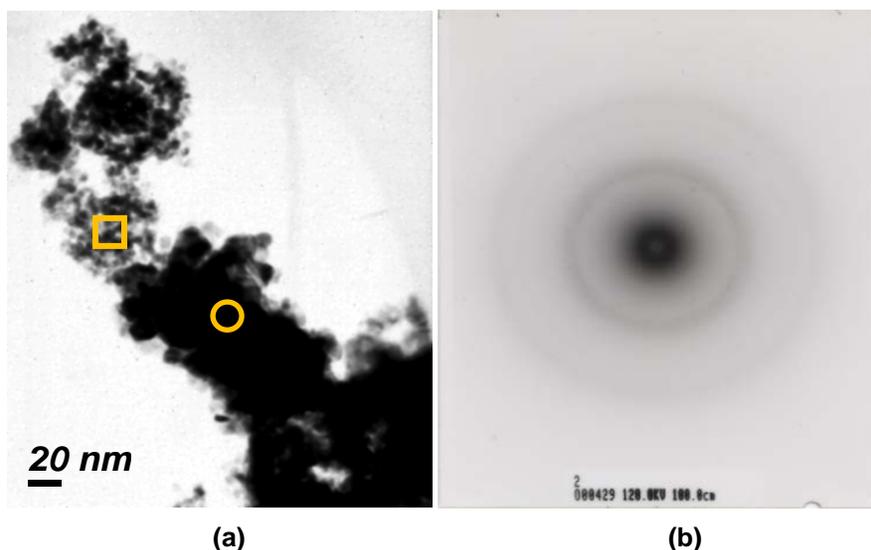


Figura. 3.8.-Imágenes de TEM de la muestra M1 en (a) modalidad de campo claro y en (b) patrón de difracción de electrones

El patrón de difracción de electrones obtenido de la muestra M1, presentó anillos muy difusos, indicativo de un material poco cristalino. Para la indexación de éstos, se siguió el procedimiento de filtración de imágenes que es descrito en el Anexo B (ver Figura B.2). De las distancias interplanares estimadas a partir de la imagen filtrada del patrón de difracción, sólo se pudo identificar la coincidencia con los índices de Miller (222) correspondientes a la JCPDS 03-065-5546 del $Ir_{0.6}Ru_{0.4}$ y a la JCPDS 01-071-9289 del PtIr (ver Tabla B2). Por lo que, las distancias interplanares no identificadas del material son atribuidas a la formación de las fases de Pt-Ru ó Pt-Ru-Ir.

En la Figura 3.9 se muestran algunas de las imágenes obtenidas por HRTEM de la muestra M1. En la Figura 3.9 (a) se puede observar que la muestra está compuesta de partículas con diámetro del orden de 3 nm a 10 nm. Por otro lado, en la Figura 3.9 (b) se presentan segregados, donde se identificó con los índices de Miller (101) que coinciden con las JCPDS 03-065-5982 del $\text{Ir}_{0.44}\text{Ru}_{0.56}$, JCPDS 01-071-9300 del IrRu y de la JCPDS 06-0663 Ru. En la Figura 3.9 (c) se muestra la formación de una macla, donde al estimar, las distancias interplanares entre sus planos, no coincidieron con la base de datos establecidas por las JCPDS. En la Tabla B3 del anexo B, se muestra la indexación de otras imágenes capturadas con el HRTEM, encontrando índices de Miller (200) y (111) de las JCPDS del Pt e Ptlr y Ru respectivamente. También se evidenció la posible formación de RuO_2 , PtO_2 y/o IrO_2 en la preparación de la muestra M1, por la igualdad de las distancias estimadas con las JCPDS.

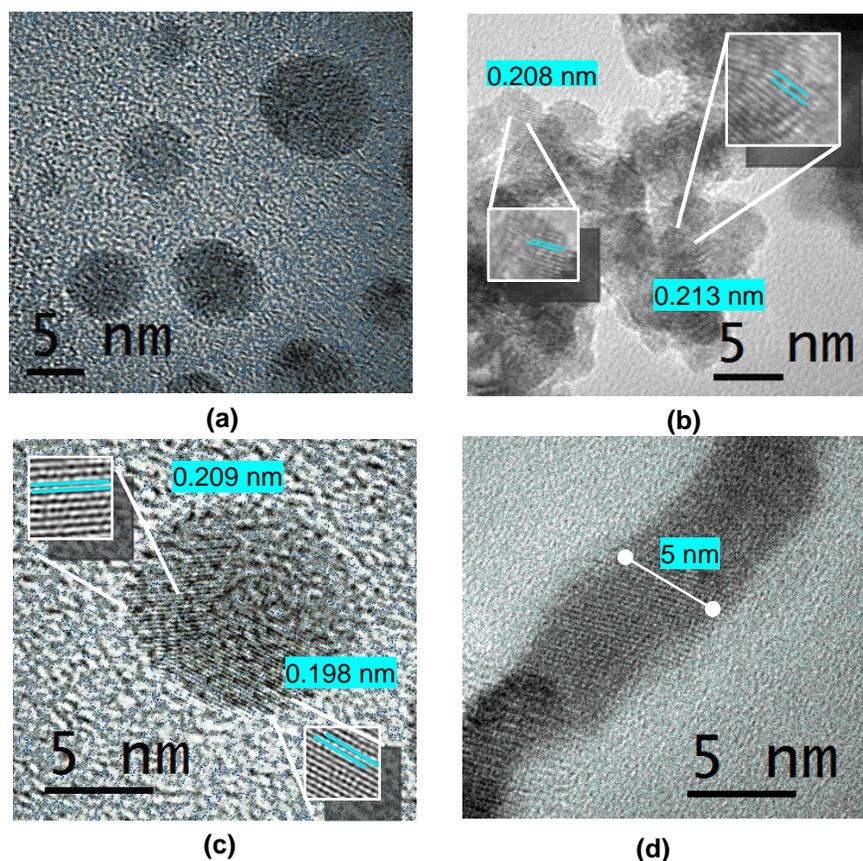


Figura. 3.9.- Imágenes de HRTEM de la muestra M1. (a) Nanopartículas, (b) partículas aglomeradas, (c) nanoalambre, (d) formación de una macla.

La formación de nanoalambres en la muestra M1, fue demostrado por HRTEM, midiendo 5 nm de diámetro, y obteniendo una distancia interplanar de 0.241 nm. Como se ha mencionado, las fases no identificadas de la muestra son atribuidas a la formación de la aleación Pt-Ru ó Pt-Ru-Ir.

3.2.4 Isotermas de adsorción-desorción y superficie específica

En la Figura 3.10 se muestran las isotermas de adsorción-desorción obtenidas de las muestras (a) M6 y (b) M1. De acuerdo con la clasificación realizada por la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) IUPAC [Clark, Alfred, 1970; Ross S., y Oliver J. P. 1964] las isotermas de adsorción-desorción, mostradas en la Figura 3.10 coinciden con la isoterma del tipo IV, que corresponde a la adsorción en multicapas sobre materiales porosos. Es de notarse en el gráfico que las isotermas de ambos materiales no inician en cero sobre el eje del volumen, esto puede estar relacionado a la existencia de microporos en las muestras, lo que hace diferente la interacción entre el adsorbato y adsorbente. Por otro lado, la presencia de un ciclo de histéresis es distintivo de propiedades mesoporosas, que es evidente en ambos materiales.

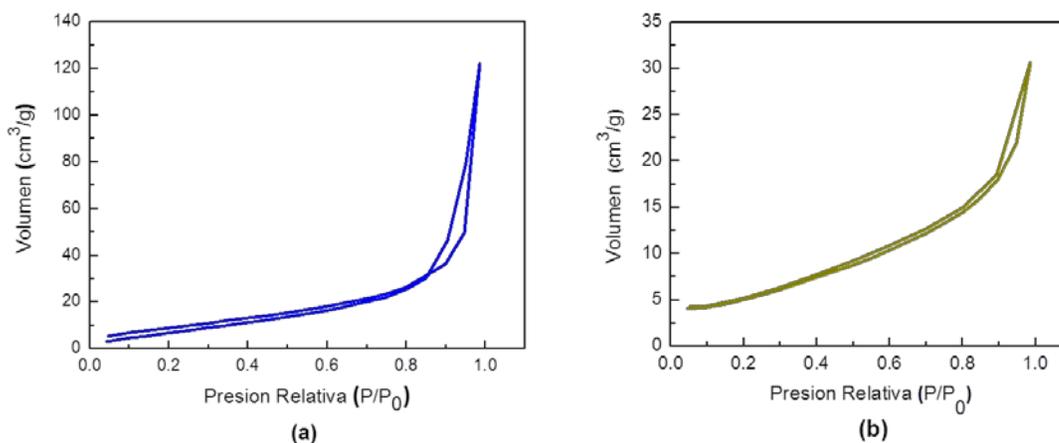


Figura. 3.10.-Isotermas de adsorción-desorción del nitrógeno de las muestras (a) M6 y (b) M1.

En ambas isotermas se identificó una histéresis del tipo H4. Este tipo, se caracteriza por no presentar una plataforma de límite en condiciones de presión relativas altas cercanas a la presión de saturación. Es además, característico de sólidos con poros abiertos o partículas aglomeradas en forma de placas, que dan lugar a poros en forma de rendijas de forma uniforme. Es de observarse que el volumen de poro en el gráfico para la muestra M1, es menor que para la muestra M6. Esto es, posible a que la interacción de adsorbato y adsorbente son diferentes en ambos materiales, la distribución de poros es muy diferente, a pesar de la clasificación del tipo de isoterma e histéresis.

El área específica de las muestras fue determinada mediante la isoterma de adsorción de nitrógeno (Figura 3.10), utilizando la ecuación de BET en la región lineal. La muestra M1 presentó menor área superficial que la muestra M6. Chen G. *et al.*, (2002) en la preparación del 20 % en peso del Pt-Ru-Ir soportado con Ebonex para su evaluación directamente en celda, obtuvieron valores de área superficial de 9 a 14 m²/g, utilizando al NaBH₄ en la técnica de librerías combinatorias. Ioroi T., *et al.*, (2005) obtuvieron valores alrededor de 20 a 30 m²/g en cuatro composiciones de Pt-Ir preparado por KOH. La estimación del área superficial por BET para las muestras preparadas demuestran un área superficial un poco más alta a las reportadas por otro método de síntesis [Chen G. *et al.*, 2002; Ioroi T., *et al.*, 2005].

Tabla 3.3.- Resultados del área superficial de la muestra M1y M6 con el método de BET.

Muestra	Área superficial
M1	20.236 m ² /g
M6	36.85 m ² /g

3.2.5 Técnicas electroquímicas

En la Figura 3.11 se muestra el voltamperograma cíclico obtenido de la muestra M6 junto con el voltamperograma del (a) Pt y del (b) voltamperograma del Ir. El platino presentó resultados similares a los reportados en la literatura [Shao Yuyan, *et al.*, 2010; Kong F. D., *et al.*, 2012], en donde, las características comunes del Pt-metal, son: la adsorción y desorción de hidrógeno en el intervalo de potenciales de 0.05 V a 0.3 V; la formación de hidróxidos de Pt por arriba de 0.8 V, como se ha mencionado por Mayrhofer, K. J., *et al.*, 2005; Reier, T., 2012 y la RRO alrededor de 1 V como se muestra en la Figura 3.11 (a). Por otro lado, el iridio-metal no presentó actividad catalítica para la RRO, indicativo de ninguna contribución para ésta como se ha mencionado por Kong F. D., *et al.*, 2012. En el voltamperograma del Ir, se ha observado dos picos anchos y continuos, atribuidos a los par redox de Ir(III)/Ir(IV) e Ir(IV)/Ir(V) [Song S., *et al.*, 2008; Kong F. D., *et al.*, 2012; Steegstra P., *et al.*, 2013], en los potenciales de inicio a 0.8 y a 1.0 V, respectivamente. El Ir es inicialmente oxidado a la especie Ir(III) como Ir(OH)₃, que al incrementar el potencial a 0.8 V procede a convertirse en hidróxido Ir(IV) [Juodkazytė, J., *et al.*, 2005; Reier T., *et al.*, 2012]. Al incrementar el potencial por arriba de 1.0 V, se presenta la formación de un oxo-hidróxido (Ir(IV)/Ir(V)) [Steegstra P., *et al.*, 2013]. Es evidente que en el voltamperograma del Ir con respecto al Pt, que éste tiene mejor respuesta catalítica hacia la REO y el Pt hacia la RRO. Por lo que, la unión del Pt con una pequeña proporción de Ir, dio como resultado las características de ambos materiales, las cuales se pueden visualizar en la Figura 3.11. El voltamperograma de la muestra M6, se asemeja más al voltamperograma del Pt, sin embargo, se obtuvo un incremento en la corriente, después de aplicar 1.4 V con respecto al voltamperograma del Pt.

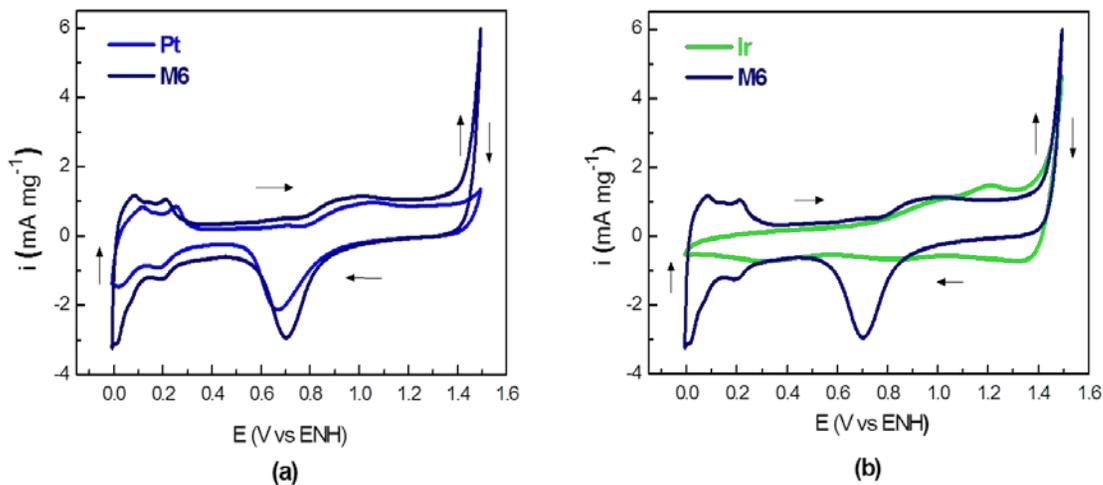


Figura. 3.11.-Voltamperogramas cíclicos de las muestras (a) M6 con Pt y (b) M6 con Ir en 0.5 M H_2SO_4 .

En la Figura 3.12 se muestran los voltamperogramas obtenidos de la muestra M1, M6, y del Ru. La Figura 3.12 (a) muestra el voltamperograma de M1 junto con el voltamperograma de la muestra M6 y la Figura 3.12 (b) el voltamperograma de la muestra M1 con el voltamperograma de la muestra del Ru. El voltamperograma del Ru, mostró un incremento inmediato en la corriente, después de aplicar 1.3 V. Reier T., *et al.*, (2012) describieron que el incremento es debido a la naturaleza irreversible de los procesos de oxidación y reducción del rutenio. Es decir, sobre la superficie del Ru, se adhieren con facilidad los iones $(OH)^-$ formando al hidróxido de rutenio(III), que al incrementar el potencial aplicado, se forma el RuO_2 y posterior el RuO_4 , que difícilmente son reducidos a su estado original. Por eso, en el voltamperograma del Ru, no se presentan los picos de adsorción y desorción de los iones de hidrógeno en comparación al voltamperograma del Pt. La ausencia de estos picos, es debido a la formación de óxidos en potenciales bajos [El-Aziz A., *et al.*, 2002; Juodkazytė J., *et al.*, 2005; Reier T., *et al.*, 2012]. En el voltamperograma de la muestra M1 se observa mayor corriente con respecto al voltamperograma de M6. Lo cual, podría significar una mejora en la actividad catalítica hacia la REO. Se observó también, que el voltamperograma de la muestra M1, tiene un desplazamiento negativo, aproximado de 100mV con respecto a M6, del inicio de la RRO.

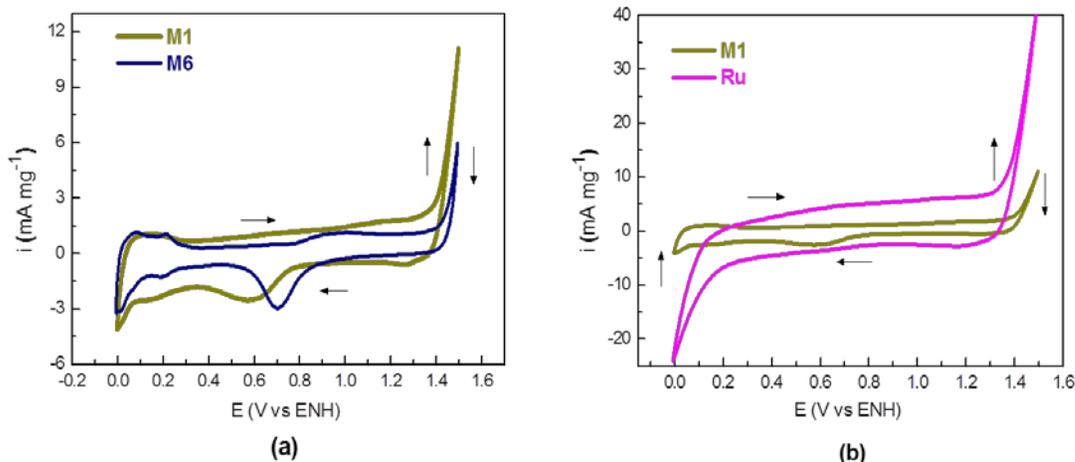


Figura. 3.12.- Voltamperogramas cíclicos de (a) la muestra M6 con la muestra M1 y (b) la muestra M1 con Ru en 0.5 M H₂SO₄.

Las cinco muestras sintetizadas: Pt, Ru, Ir, M6 y M1, después de haber sido sometidos a un potencial de 1,6 V vs ENH mostraron cambios significativos. En la Figura 3.13 se muestran los más representativos. En la Figura 3.13 (a), se puede apreciar que las muestra M1 y M6 tienen actividad catalítica que favorece la RRO en el mismo potencial de inicio (1.0 V). También se identificó una disminución en la corriente a 1.4 V en el voltamperograma de la muestra M6, con respecto al anterior voltamperograma mostrado en la Figura 3.12 (a). Al comparar el voltamperograma del Ru de la Figura 3.13 (b) con respecto a la Figura 3.12 (b), se observan cambios muy evidentes; éste último muestra mayor semejanza al carbón vítreo. Por lo que, la actividad electroquímica del Ru decae significativamente, mostrando su inestabilidad, así como, la corrosión del mismo en el intervalo de los potenciales aplicados. Reier T., *et al.*, (2012) en su trabajo de investigación, realizó un análisis por ICP-OES (Inductively coupled plasma optical emission spectrometry) al electrolito, cuantificó las cantidades de rutenio disueltas. Él encontró que el Ru, se disolvió desde el primer barrido de potencial que aplicó, asumiendo que es por la formación de RuO₄ [Kötz R. y Stucki S., 1984]. Estudios realizados a los ánodos dimensionalmente estables DSA (Dimensionally Stable Anodes) han descrito la estabilidad electroquímica del Ru como inaceptablemente baja debido a su

fácil conversión en RuO_4 , el cual es soluble y no-conductivo a altos potenciales [Loučka T., 1977; Kötzt R. y Stucki S., 1985]. Por otro lado, al Ir se le considera un electrocatalizador más estable en comparación con el Ru [Loučka T., 1977]. Song S. (2008) empleó la técnica de Voltamperometría Cíclica durante 1000 ciclos en los siguientes materiales: Ir, Ru, IrO_2 , RuO_2 y $\text{Ru}_{0.5}\text{Ir}_{0.5}\text{O}_2$, con el propósito de corroborar los procesos de transición en cada material, encontrando que el pico correspondiente al par redox Ir(III)/Ir(IV) fue decreciendo, mientras que el pico atribuido al par redox Ir(IV)/Ir(V) incrementaba. También reportó que la corriente obtenida en el intervalo de potencial de la REO en el voltamperograma de Ru, fue disminuyendo indicando pérdidas de actividad electrocatalítica. Comportamientos similares a los reportados por Song S., *et al.*, (2008) fueron encontrados, después de repetir el procedimiento experimental como se describió en la sección correspondiente.

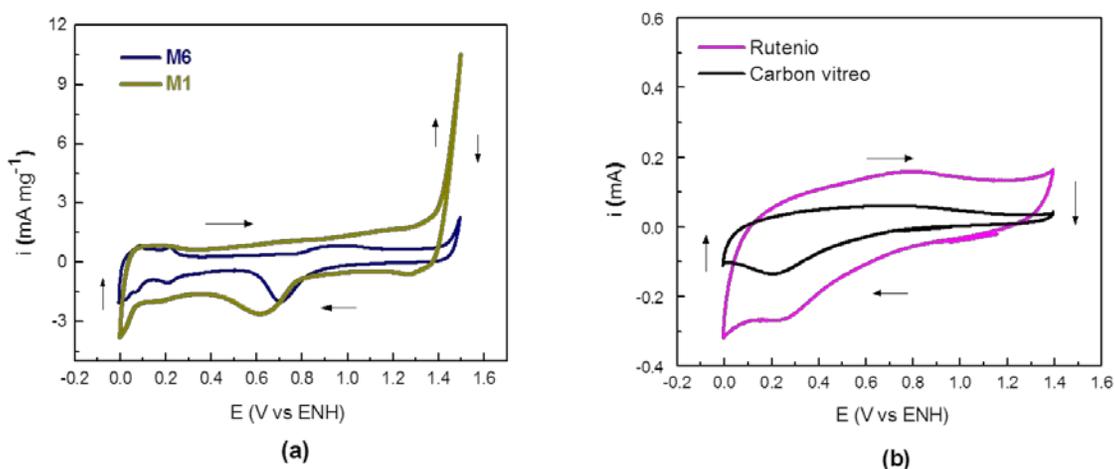


Figura. 3.13- Voltamperogramas cíclicos de las muestras (a) M6 comparado con la M1, y (b) carbón vítreo comparado con la muestra de Ru, en 0.5 M H_2SO_4 después de haber sido sometidos a un potencial de 1.6 V.

Después de haber analizado los voltamperogramas cíclicos de las muestras M1, M6 y de los elementos individuales, se identificaron los intervalos de potencial a los cuales la RRO y REO son llevadas a cabo. Se empleó la técnica LSV (Linear Sweep Voltammetry), utilizando una secuencia de cambios de intervalos de potencial para la RRO y REO, repitiendo dos veces la

secuencia y simulando los cambios a una celda real. En la Figura 3.14 se muestran los resultados obtenidos de las muestras M6 y M1 en el intervalo de potencial de 1.0 hasta 0.5 V, donde ocurre la RRO, y los resultados obtenidos en el intervalo de 1.2 a 1.6 V, donde ocurre la REO. En cada gráfico, se utilizó la denominación A, B, C, para representar la primera secuencia, segunda y tercera secuencia RRO-REO, respectivamente. La Figura 3.14 (a) presenta los resultados obtenidos de la muestra M6 en el intervalo de potencial para la RRO. Se observó un pequeño incremento en la corriente en el voltamperograma lineal, curva B, en comparación de las curvas A y C. Sin embargo, no representa un cambio significativo, dado que es la segunda repetición del intervalo RRO después de aplicar el intervalo de la REO. En Figura 3.14 (b) se presentan los resultados obtenidos de M6, pero en el intervalo de potencial para la REO. En las curvas B y C, se observó la disminución gradual de la corriente, conforme se repitió la secuencia de cambio de RRO a REO.

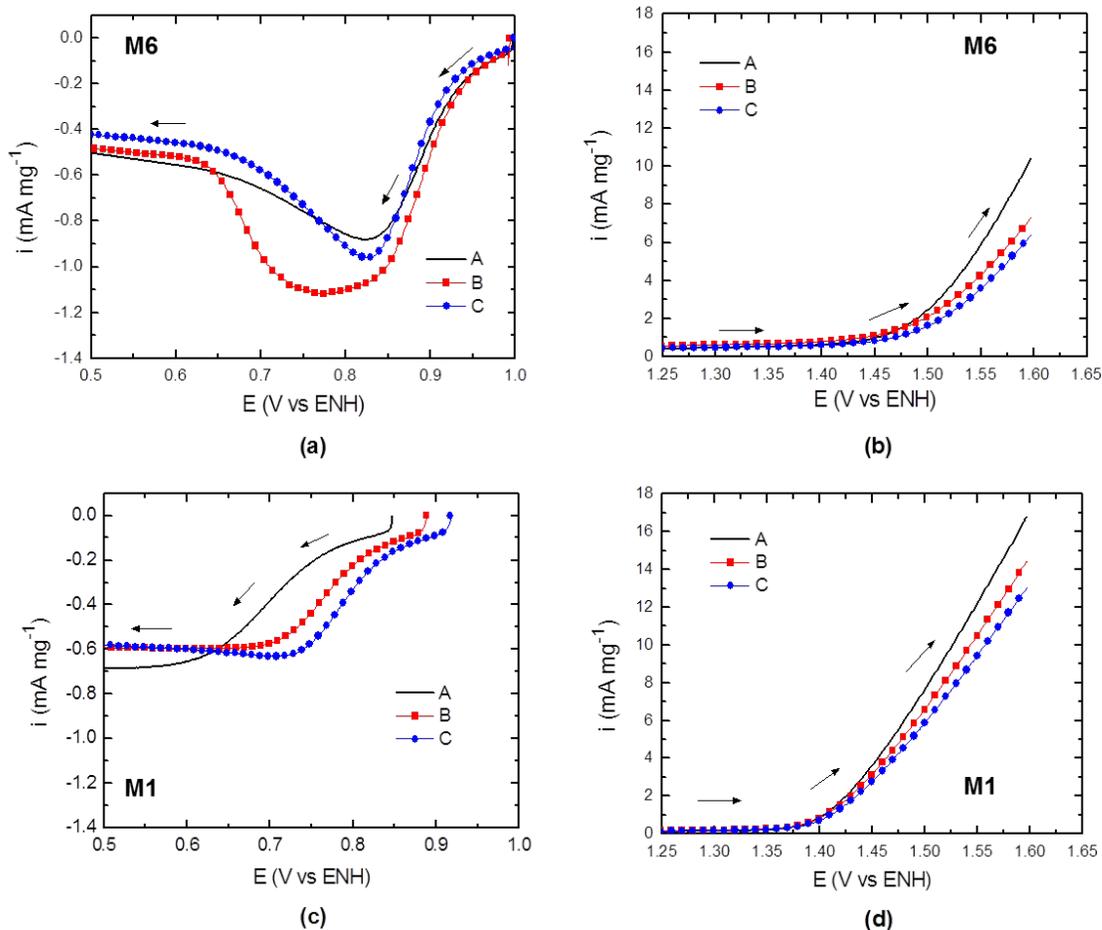


Figura. 3.14.- Voltamperogramas lineales para la RRO en las muestras (a) M6 y (c) M1. Voltamperogramas lineales para la REO en (b) M6 y (d) M1 en una secuencia de RRO a REO en un medio ácido de 0.5 M de H_2SO_4 . A representa la primera prueba RRO a REO, B la repetición RRO-REO y C la segunda repetición RRO-REO.

Para la muestra M1, fueron evidentes los cambios en cada secuencia en los intervalos de RRO-REO. En la Figura 3.14 (c), se puede observar, las curvas A, B y C en los potenciales para la RRO. En cada curva, hay una diferencia de potencial de inicio hacia la RRO. En los voltamperogramas cíclicos de la Figura 3.13, se obtuvo esta misma observación, después de aplicar un potencial hacia la REO; al repetir el intervalo de potencial para la RRO, éste incrementa su potencial de inicio, en este caso, su OCP (recordar que la RRO se lleva a cabo en una celda galvánica). Este incremento de potencial de inicio, es atribuido a la disolución del Ru [Loučka T.,

1977; Kötzt, R. y Stucki S., 1984 y 1985; Song S., *et al.*, 2008] debido a su inestabilidad en los potenciales aplicados. No obstante, la actividad electrocatalítica en el intervalo de potencial para llevar a cabo la REO en la muestra M1 se ve disminuída. Se puede observar que la muestra M1, obtiene respuesta electrocatalítica antes de 1.4 V y corrientes más altas que la muestra M6, por lo que, se puede considerar que M1 es mejor para la REO. La muestra M6 obtiene mejor respuesta electrocatalítica para la RRO, obteniendo un potencial de inicio de 1.0 V con respecto a la muestra M1. El contenido de Ru contrarresta la actividad electrocatalítica hacia la RRO.

De acuerdo a los cambios que se presentaron, se hizo necesaria la realización de más pruebas que permitan conocer la estabilidad electrocatalítica de las muestras. Para ello, se efectuaron voltamperometrías cíclicas a 300 ciclos en dos regiones, una sólo en los intervalos de potenciales para la REO y otra sólo para los intervalos de potenciales para la RRO. En la Figura 3.15 se muestran los voltamperogramas obtenidos en las dos diferentes regiones para las muestras M1 y M6. Se observó inestabilidad en ambos materiales en los intervalos de potenciales para la REO. La muestra M1, en su primer ciclo obtuvo 45 mA mg^{-1} a 1.6 V, que fue disminuyendo hasta un valor de 0.845 mA mg^{-1} en el ciclo 300. En cambio, la muestra M6 inició con 20 mA mg^{-1} y decreció hasta 1.36 mA mg^{-1} . La disminución de la corriente en cada muestra, puede visualizarse a detalle en el recuadro de cada Figura 3.15 (a) y 3.15 (b) para la M6 y la M1, respectivamente. De acuerdo a la estabilidad electrocatalítica en los intervalos de potenciales para la RRO, ver Figura 3.15 (c) y 3.15 (d); la muestra M6 no mostró cambios significativo en los voltamperogramas. Sin embargo, para la muestra M6 después de 100 ciclos, mostró similar actividad electrocatalítica para la RRO que la Muestra M6. Es evidente que los que tienen mayor influencia en el comportamiento electrocatalítico del material son el Ru y el Pt por las proporciones. Es de notarse, en la Figura 3.15 (c), la formación de nuevos picos alrededor de 0.6 V indicando la pasivación del material [Pettersson J., *et al.*, 2006]. El contenido del Pt hace posible que la RRO se lleve a cabo en la muestra M1.

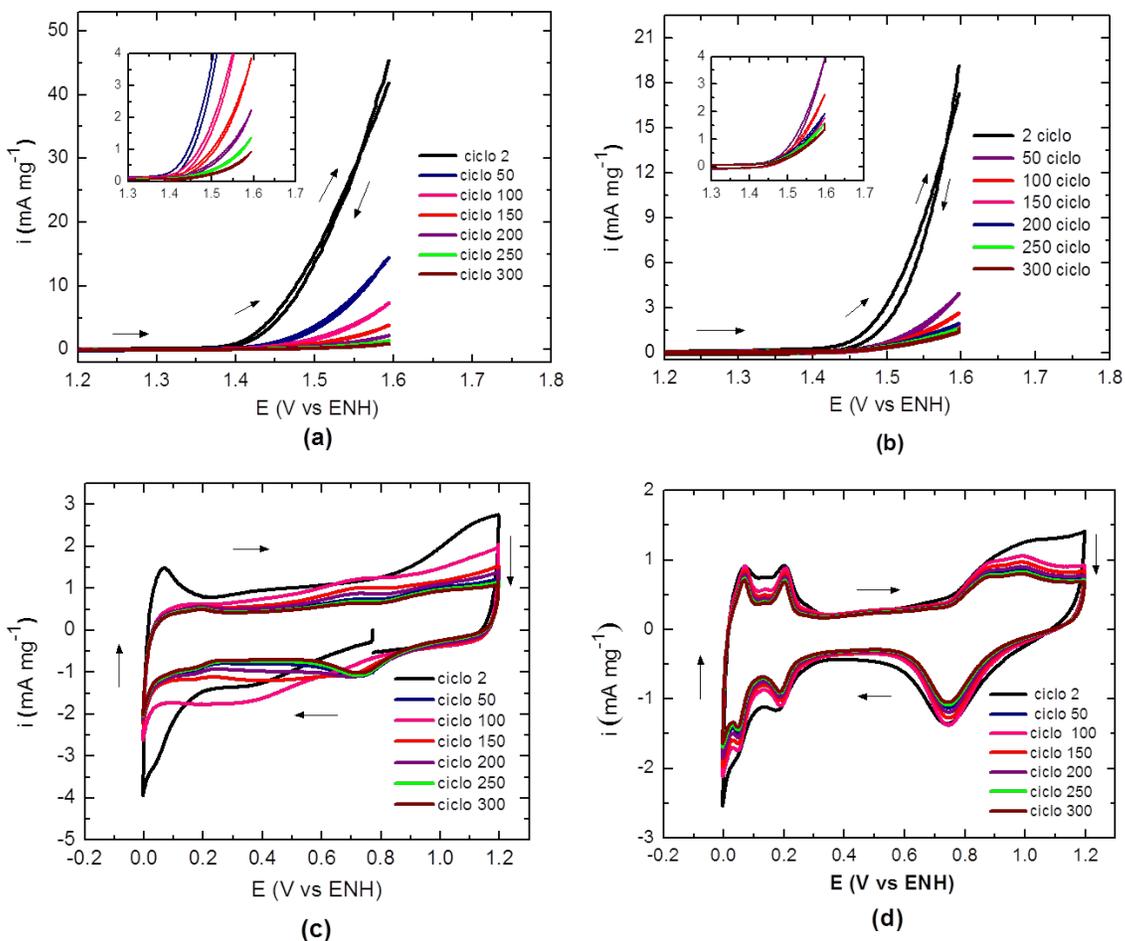


Figura. 3.15- Voltamperogramas cíclicos de las muestras M1 y M6 en el (a) y (b) intervalo de potencial para la REO y (b) y (c) en el intervalo de potencial para la RRO en 0.5 M de H_2SO_4 .

3.2.6 Determinación de los parámetros cinéticos

Para tener resultados cuantitativos de la actividad electrocatalítica de la muestra M6 y de la muestra M1, fue imprescindible la obtención de los parámetros cinéticos a partir del análisis de las curvas de polarización a diferentes velocidades de rotación del electrodo, mediante la técnica del Electrodo de Disco Rotatorio. En la Figura 3.16 se muestran los resultados obtenidos a diferentes rpm de las muestras, donde la Figura 3.16 (a) corresponde a la muestra M1 y la Figura 3.16 (b) a la muestra M6, empleando dicha técnica. El OCP para cada sistema fue de 0.88 y 1

V/ENH, respectivamente, presentando un sobrepotencial respecto al potencial reversible (1.226 V/ENH a 25°C) de 0.346 y 0.226 V. En las curvas de polarización del sistema de la muestra M1 se observan las tres regiones de corriente-potencial y su dependencia con la velocidad de rotación. Se observó que la corriente obtenida del electrocatalizador M1 fue determinada por el transporte de carga entre el intervalo de potencial de 0.9 a 0.65 V (Región III). Alrededor de 0.65 a 0.4 V/ENH se encontró que la corriente fue determinada por el transporte de carga y masa, la cual, se le denomina región de control mixto [J. Bard and L.R. Faulkner, 2000] (Región II) y entre los potenciales correspondientes a 0.4 a 0.1 V/ENH, se observó una meseta perteneciente a la corriente límite (Región I). Esta corriente depende únicamente del transporte de masa y es proporcional a la velocidad angular. Para el sistema de la muestra M6 se observó que a bajos sobrepotenciales de 1 a 0.8 V/ENH, el proceso está controlado por transferencia de carga ya que i es independiente de w (Ver Anexo A.3.2). Se distingue la región II en el rango de 0.8 a 0.5 V/ENH y a altos sobrepotenciales de 0.5 a 0.2 V/ENH, se observa una variación de la corriente de saturación o límite con la velocidad de rotación igual que el sistema de M1. El sistema presenta un mayor OCP, lo que indica que la adsorción de oxígeno es mayor sin el contenido de rutenio.

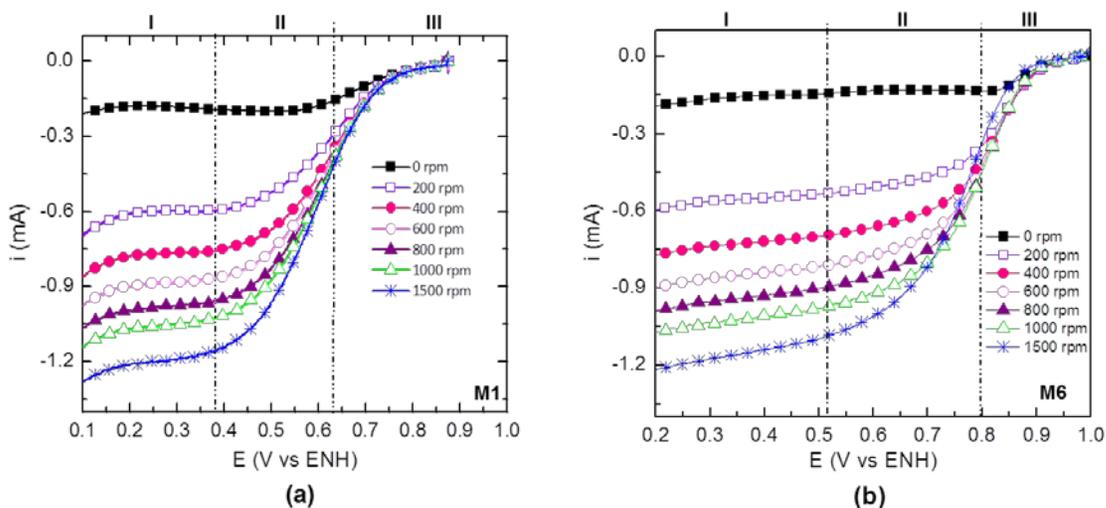


Figura 3.16.- Curvas potencial-corriente del EDR de las muestras (a) M1 y la (b) M6 en H₂SO₄ a 0.5M.

Para el cálculo de los diferentes parámetros cinéticos se realizó la corrección de la corriente cinética por la contribución de la transferencia de masa (ver el capítulo II y el anexo A). Para ello, a partir de los datos del intervalo de la región difusional de las curvas de polarización de la Figura 3.16 se construyeron los gráficos de Koutecky–Levich, considerando el inverso de la densidad de corriente total observada, $1/i$ en función de $1/\omega^{1/2}$, como se muestra en la Figura 3.17. Se tomaron datos del intervalo de la región difusional y mediante las ecuaciones de la sección 2.4.1 se efectuó el análisis con base a la literatura [J. Bard and L.R. Faulkner, 2000; Ezeta-Mejía A, 2009]. En la Figura 3.17 se pueden apreciar los gráficos correspondientes, donde la Figura 3.17(a) corresponde al sistema de M1 y la Figura 3.17 (b) al M6. Se observa en ambos una relación lineal entre $\omega^{-1/2}$ y $1/i$, que para dichas muestras, indica en primera instancia que los electrodos formados por M1 y M6 siguen una cinética de primer orden [J. Bard and L.R. Faulkner, 2000] con respecto a la RRO, en el rango de potencial considerado. La pendiente de las líneas experimentales indica que la RRO se acerca más a la línea teórica de 4 electrones, en las que la formación de agua es más favorecida que la producción de peróxido, H_2O_2 . Se observaron los mismos resultados para el electrodo formado por la muestra M6.

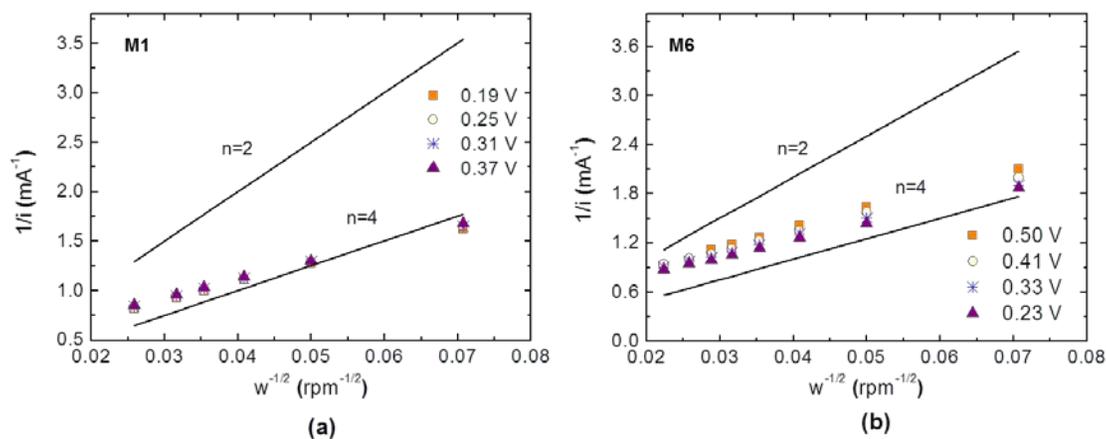


Figura 3.17.- Gráficos de Koutecky Levich de las muestra (a) M1 a potenciales de 0.37, 0.31, 0.25 y 0.19 V (vs. ENH) y de la muestra (b) M6 a potenciales de 0.50, 0.41, 0.33, y 0.23 V (vs ENH).

En la Figura 3.18 se presentan los gráficos de la corriente cinética promedio (i_k) corregida respecto al potencial de los electrodos, donde la Figura 3.18 (a) corresponde a la muestra M1 y la Figura 3.18 (b) a la M6, calculada utilizando la ecuación [A16] del Anexo A. Entre los potenciales de 1 a 0.8 V / ENH en ambos gráficos de la Figura 3.18, se observa una relación semi-logarítmica denominada pendiente de Tafel, cuyo comportamiento se describe por la ecuación [A7] deducida en el anexo A. Es de observarse tres curvas A, AA y B para cada gráfico de la Figura 3.18, donde A corresponde a la corrección de la corriente obtenida del electrocatalizador sin ser sometido a altos potenciales, es decir, sólo se ha llevado a cabo la RRO; AA corresponde a la corrección después de haber realizado el proceso de la REO por primera vez. Estas dos primeras curvas pertenecieron a la condición 1 mencionada en la sección 2.4.1 del Capítulo II. Por otro lado, B corresponde al electrocatalizador que fue sometido primero a potenciales para la REO y su posterior evaluación para la RRO con el EDR, que pertenece la condición 2. En la Figura 3.18 (a) se observaron cambios en el potencial de inicio de la reacción, la RRO se mostró favorecida al iniciar cerca de 1 V en la curva AA y B. Sin embargo, entre los potenciales donde comienza la curva de polarización, se observa una pendiente característica de un proceso electroquímico controlado por difusión [Kelly R. G., 2002], tanto en la curva A, AA y B de la M1. Por otro lado, las curvas de la M6 no sufrieron modificaciones al ser sometidas a altos potenciales.

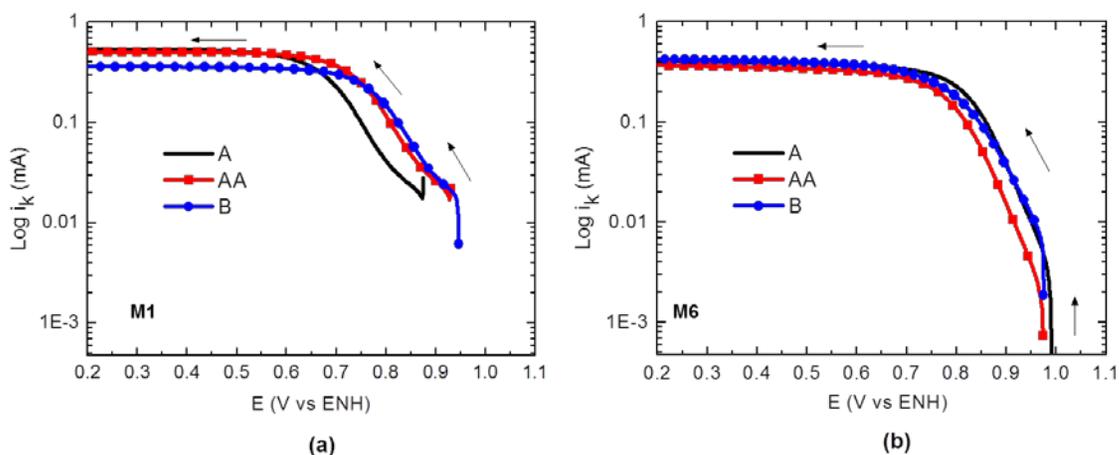


Figura 3.18.- Gráficos de corriente cinética promedio corregida con respecto al potencial para los electrodos (a) M1 y (b) M6.

En la Figura 3.19 se comparan los gráficos de las pendientes de Tafel obtenidas de las curvas A, AA y B de la Figura 3.18 de las muestras M1 y M6. Los parámetros cinéticos que se calcularon a partir de las pendientes de Tafel se reportan en la Tabla 3.4.

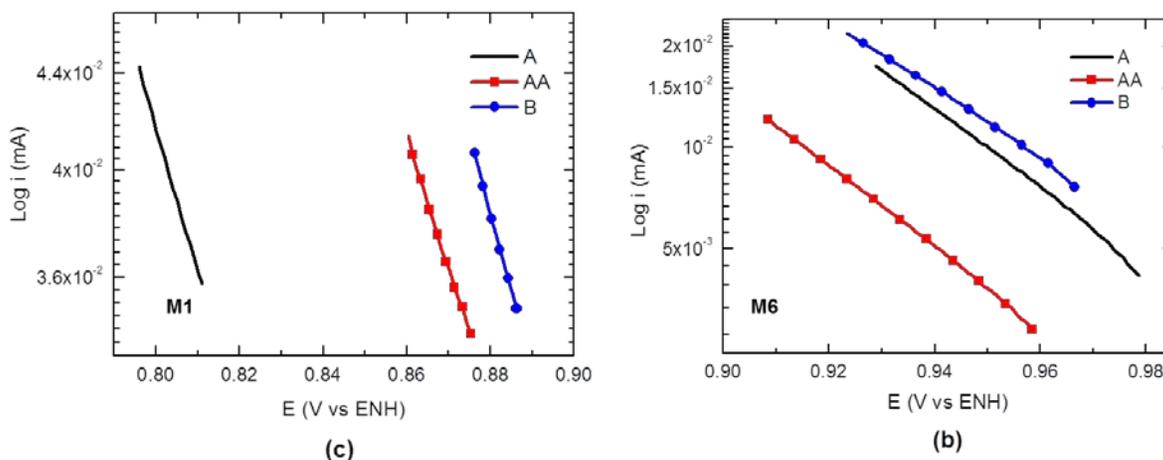


Figura 3.19.- Gráficos de Tafel corregidos por el transporte de masa para los electrodos formados con (a) M1y (b) M6.

Tabla 3.4. Parámetros cinéticos obtenidos en las muestra M1 y de la M6 calculado a partir de las pendientes de Tafel.

Electrocatalizador	Prueba		Área Electroactiva	bc	α	i_0
Electrodo	Experimental		m^2/g	mV/dec	-	mA
M1	Condición 1	A	0.282	-162	0.4	9.31E-05
		AA	0.247	-179	0.36	3.61E-04
	Condición 2	B	0.274	-151	0.43	1.89E-04
M6	Condición 1	A	0.252	-83	0.8	3.89E-06
		AA	0.235	-82	0.8	1.88E-06
	Condición 2	B	0.223	-96	0.6	1.38E-05

De acuerdo a la bibliografía un valor de pendiente menor de 30 mV dec^{-1} no ha sido observado sistemáticamente o bien son productos de errores en el análisis de datos experimentales [Rodríguez Varela F.J., 2010]. Una pendiente de Tafel con valor de 60 mV dec^{-1} , (RT/F), se restringe a Pt a bajos sobrepotenciales, mientras que los valores de 120 mV dec^{-1} es lo normal para la RRO en materiales distintos al Pt, particularmente en metales como Ru y Pd [González-Huerta, R. G., 2006; Salvador-Pascual J., 2007; Ramos-Sánchez, G., 2008]. La muestra M1 presentó pendientes de Tafel relativamente altas con relación a las que se acaban de mencionar. Por otro lado, en la condición 1, se observaron que las pendientes de A con respecto a AA tienen una diferencia de 17 mV, muy significativo después de ser sujeto a la REO. La corriente de intercambio se vio disminuida en la curva AA después de haber sido sometida a altos potenciales. Para la muestra M6, la reacción RRO fue muy favorecida, mostrando pendiente de Tafel y corriente de intercambio más altas que las de la muestra M1. La corriente de intercambio reportada para ambos materiales fue normalizada respecto al área electroactiva. Las áreas electroactivas obtenidas están por debajo de las reportadas [Kong F. D., *et al.*, 2012].

3.3 Características del $\text{Pt}_x\text{Ru}_y\text{Ir}_z$ al variar la composición

3.3.1 Difracción de rayos-X

De las cinco diferentes relaciones atómicas que se han preparado del $\text{Pt}_x\text{Ru}_y\text{Ir}_z$, han sido designadas como muestra M1, M2, M3, M4 y M5, donde M1 corresponde a la muestra de $\text{Pt}_x\text{Ru}_y\text{Ir}_z$ con mayor contenido de Pt; y así, consecutivamente, corresponden cada muestra a la disminución gradual de las proporciones del Pt y el aumento del Ir, hasta obtener a M5, que pertenece, al $\text{Pt}_x\text{Ru}_y\text{Ir}_z$ con menor proporción de Pt y mayor contenido de Ir. En la Figura 3.20 se pueden observar los difractogramas obtenidos de las cinco muestras sintetizadas, así como, los patrones de difracción estándares, entre ellos: la JCPDS 01-071-9289 del PtIr, la JCPDS 03-065-5982 del $\text{Ir}_{0.44}\text{Ru}_{0.56}$, la JCPDS 03-065-5546 del $\text{Ir}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}$, la JCPDS 01-071-9301 del $\text{Ir}_{0.62}\text{Ru}_{0.38}$, la JCPDS 01-

071-9300 del IrRu, la JCPDS 01-088-1728 del Ir_{0.83}Pt_{0.17}, la JCPDS 04-0802 del Pt, la JCPDS 06-0663 del Ru y la JCPDS 06-0598 del Ir. De acuerdo a la Figura 3.20, se encontró que los picos de DRX de las muestras M1, M2 y M3 coinciden con los ángulos de reflexión de los planos cristalinos (111), (200), (220), (311) y (222) de la JCPDS 01-071-9289 del PtIr. Mientras que, el difractograma obtenido de la muestra M4, sólo presentó tres picos de difracción definidos en los ángulos de las reflexiones de los planos cristalinos (111), (220) y (311) adyacente a la JCPDS 06-0598 del Ir, a la JCPDS 01-071-9301 del Ir_{0.62}Ru_{0.38} y a la JCPDS 06-0663 del Ru.

En la Tabla 3.5 se presentan los valores obtenidos del análisis de los patrones de DRX por medio del software Jade™. Se reportan los valores de 2θ, porcentaje de intensidad y ancho de los picos de difracción obtenidos, así como distancias interplanares calculadas y tamaño de grano estimado con la ecuación de Scherrer de las diferentes composiciones Pt_xRu_yIr_z, dónde se corrobora numéricamente los cambios entre cada composición. Del lado derecho de la tabla, se dan a conocer los valores de las tarjetas JCPDS de interés para realizar la comparación cuantitativa a los valores del patrón DRX obtenidos para cada una de las muestras. Se puede observar a detalle que los picos de DRX entre las muestras M1, M2, y M3, existe un desplazamiento en 2θ entre sus picos, conforme al aumento del contenido de Ir, por lo que la fase identificada JCPDS 01-071-9289 del PtIr no coincide con exactitud en M2 y M3.

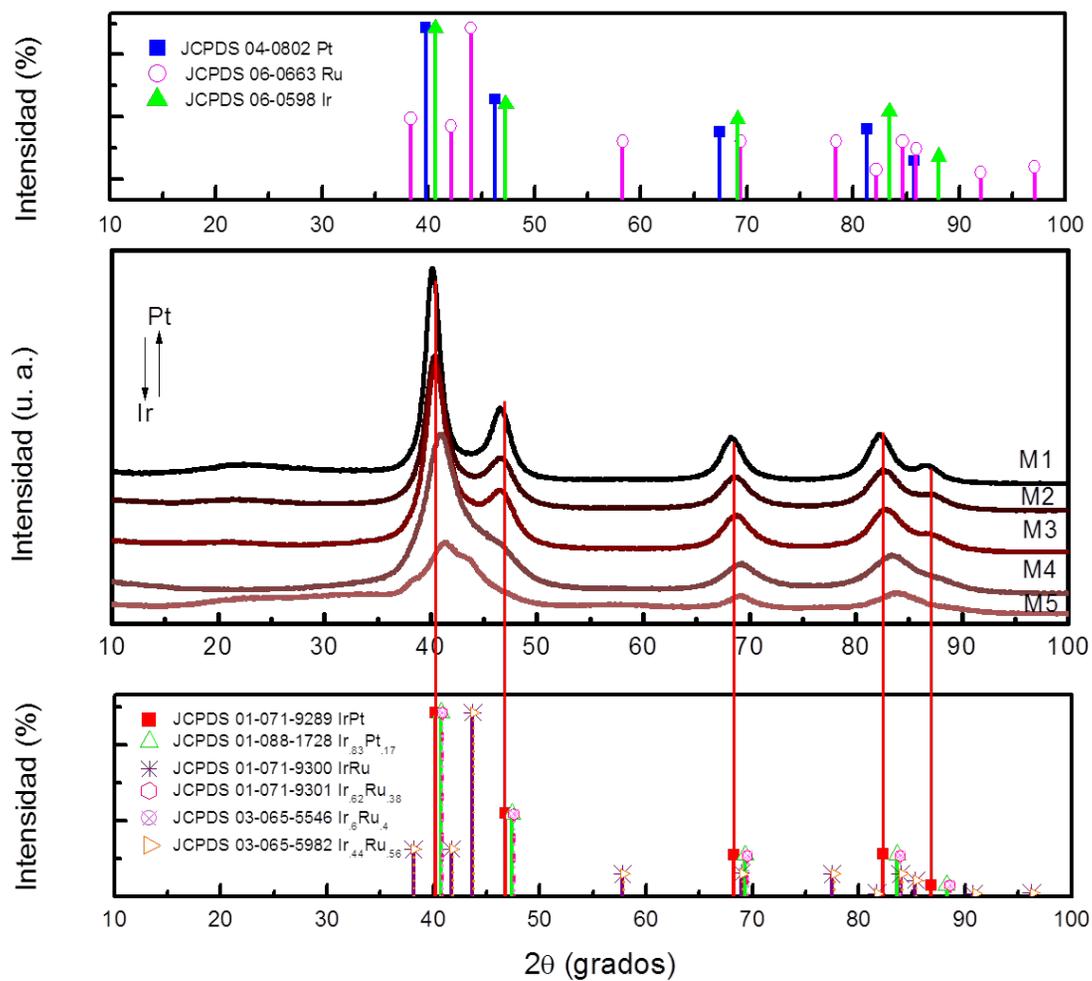


Figura 3.20.- Patrón de DRX del $Pt_xRu_yIr_z$ en cinco diferentes relaciones atómicas, M1, M2, M3, M4, M5.

Tabla 3.5.- Resultados del análisis de los difractogramas de las cinco composiciones del Pt_xRu_yIr_z con el equipo Rigaku DMAX-2200 Cuka ($\lambda=1,5418\text{\AA}$) y el software Jade 6.5.

Muestra	Resultados de la prueba						JCPDS					
	Ángulo	Distancia interplanar	Intensidad		Ancho	Tamaño de grano	Fase ID	d(Å)	I%	(h k l)	2 θ	Resta (2 θ)
	2 θ	d(Å)	I%	Area del pico	FWHM	XS(Å)						
M1	40.16	2.24	100	267476	0.955	89	IrPt 01-071-9289	2.242	100	(1 1 1)	40.18	0.02
	46.62	1.94	23.7	68312	1.03	85		1.942	45.5	(2 0 0)	46.74	0.12
	68.24	1.37	14.1	39691	1.003	97		1.373	22.8	(2 2 0)	68.24	0
	82.28	1.17	12.5	36719	1.046	102		1.171	23.2	(3 1 1)	82.26	-0.02
	86.66	1.12	3.7	10661	1.018	108		1.121	6.4	(2 2 2)	86.7	0.04
M2	40.38	2.2318	100	152974	1.027	83	IrPt 01-071-9289	2.242	100	(1 1 1)	40.18	0.2
	46.899	1.9357	19	28532	1.006	87		1.942	45.5	(2 0 0)	46.74	0.159
	68.58	1.3672	13.2	21507	1.091	89		1.373	22.8	(2 2 0)	68.24	0.34
	82.62	1.1669	12.9	20082	1.047	102		1.171	23.2	(3 1 1)	82.26	0.36
M3	40.38	2.2318	100	169054	1.027	83	IrPt 01-071-9289	2.242	100	(1 1 1)	40.18	0.2
	46.821	1.9387	18.4	30876	1.021	85		1.942	45.5	(2 0 0)	46.74	-0.081
	69.18	1.3568	9.8	17380	1.078	90		1.373	22.8	(2 2 0)	68.24	-0.94
	82.86	1.1641	11.9	19618	1.005	106		1.171	23.2	(3 1 1)	82.26	-0.6
M4	41.06	2.1964	1347	83791	1.057	81	Ir 46-1044	2.2171	100	(1 1 1)	40.66	-0.4
	69.26	1.3555	235	12979	0.939	104		1.3576	42	(2 2 0)	69.134	-0.126
	83.4	1.1579	227	12990	0.973	110		1.1578	53	(3 1 1)	83.412	0.012

							Ir_{0.62}Ru_{0.38}	2.207	100	(1 1 1)	40.86	-0.2
							01-071-9301	1.351	22.3	(2 2 0)	69.51	0.25
								1.152	22.3	(3 1 1)	83.89	0.49
							Ru CCC	2.211	100	(1 1 1)	40.77	-0.29
							01-088-2333	1.354	21.3	(2 2 0)	69.34	0.25
								1.55	21.3	(3 1 1)	83.68	0.28
M5	41.42	2.1781	100	27059	1.048	82	Ir_{0.44}Ru_{0.56}	2.160	25.8	(0 0 2)	41.78	0.36
	69.32	1.3544	39.4	8871	0.872	112	03-065-5982	1.359	12.5	(1 1 0)	69.05	-0.27

Se ha reportado [Radmilovic V., et al., 1995; Antolini Ermete, 2003; Sivakumar P. y Tricoli, 2006; Eguiluz, K. I. B., *et al.*, 2008] en las diferentes preparaciones del Pt-Ru-Ir, la formación de una solución sólida entre los tres metales. Liang Y., (2006) reportó que entre los materiales que preparó PtRuIr/C y PtRu/C, obtuvo los mismos picos de DRX en su difractograma, sin embargo, desplazados uno del otro en 2θ . Aricó A. S., *et al.*, (2002) y J. Solla Gullón, *et al.*, (2004) encontraron que al incrementar el contenido de Ru en los materiales aumenta el ancho y disminuye la intensidad de los picos de DRX. Liang Y., (2006) sintetizó sus materiales con un contenido menor de Ru que el del Pt, por lo que la identificación de los picos DRX coincidieron con los valores de la estructura cristalina fcc del Pt. De las diferentes composiciones del $Pt_xRu_yIr_z$ preparadas en este proyecto de investigación, todas las muestras preservan un alto contenido de Ru (ver sección 3.3.3), obteniendo en los resultados de DRX características similares a los resultados publicados por de Liang Y., *et al.*, (2006) y otros investigadores [Eguiluz, K. I. B., *et al.*, 2008]. Con base en el diagrama de fases del Pt e Ir, en cualquier proporción se puede formar una solución sólida a altas temperaturas [Massalski T. B., *et al.*, 1990]. Aunque dos fases en equilibrio (rica-Pt y rica-Ir) son termodinámicamente favorecidas a temperaturas bajas [Massalski T. B., *et al.*, 1990]. El desplazamiento de los picos en los patrones de DRX de las muestras, es debido a la formación de una solución sólida entre el Pt, Ru e Ir [Sivakumar P. y Tricoli V., 2006]. La sustitución de átomos de Pt por átomos de Ir y/o Ru es posible ya que sus radios atómicos son casi iguales [Gojković S. Lj., *et al.*, 2003]: 0.134 nm, 0.136 nm para el Ru e Ir respectivamente y 0.138 nm para el Pt [Salazar-Banda, *et al.*, 2007]. Watanabe M., *et al.*, (1987), Gasteiger H. A., *et al.*, (1993), Aricó A. S., *et al.*, (2002) y J. Solla Gullón *et al.*, (2004), reportaron que sólo una parte de Ru se encuentra en solución sólida con el Pt y otra en estado amorfa. De acuerdo a los resultados y análisis de DRX en la composición M5 es difícil concluir la existencia de una solución sólida en su totalidad por las características del patrón de DRX que presenta.

3.3.2 Microscopia electrónica de barrido

En la Figura 3.21 se muestran los cambios del $Pt_xRu_yIr_z$ en la morfología al variar la composición: donde (a) representa la composición en M1, (b) en M2, (c) en M3, (d) M4 y (e) en M5. En la Figura 3.21 (a) se observan las ampliaciones (700kX) de dos zonas en la micrografía de la muestra M1, en ellas, se puede ver que la morfología de M1 está compuesta por partículas pequeñas muy aglomeradas (cúmulos) y algunas otras menos aglomeradas. En la sección 3.2.2 se mencionó que M1, está compuesta por partículas muy aglomeradas entre sí, con apariencia de cúmulos en la totalidad de la muestra y algunos nanoalambres. Al cambiar las proporciones del platino e iridio en el $Pt_xRu_yIr_z$, el cambio en la morfología es significativo. Por ejemplo, la micrografía de M2 (Figura 3.21 (b)), se observan partículas menos aglomeradas que las exhibidas en M1 Figura 3.21 (a). En la micrografía de M3 (Figura 3.21 (c)), se observan la formación de cúmulos de partículas a 120kX, y algunas otras con menos aglomeración a 700kX como los de la composición de M2.

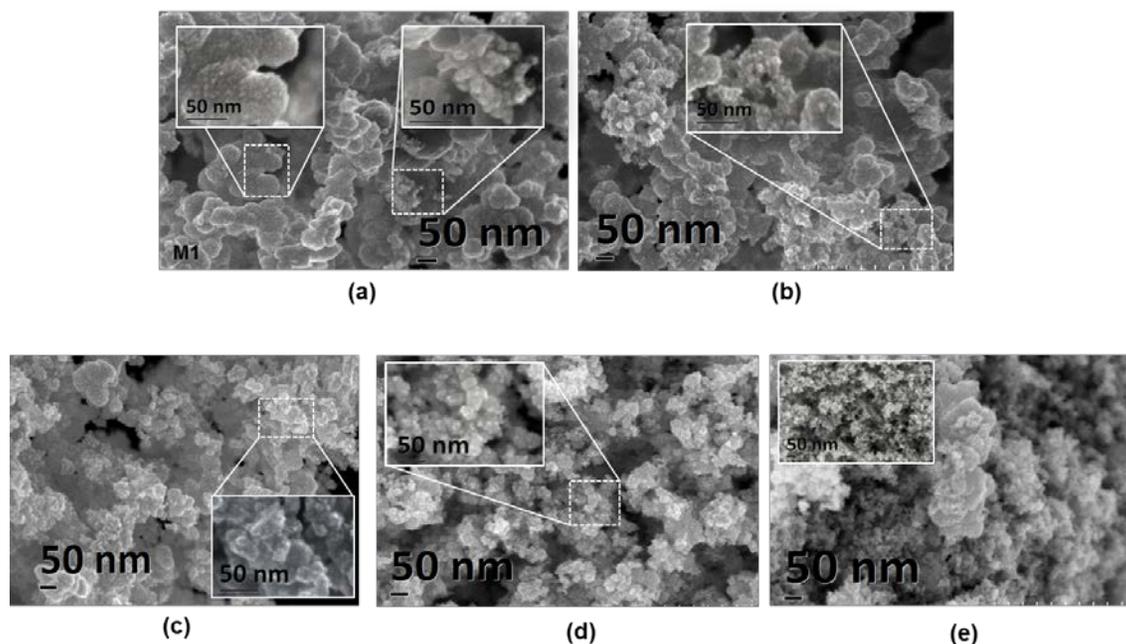


Figura 3.21.-Micrografías del $Pt_xRu_yIr_z$ en cinco diferentes relaciones atómicas, (a) M1, (b) M2, (c) M3, (d) M4 y (e) M5.

De las micrografías se puede observar que a mayor cantidad de iridio y poco platino, las partículas son menos aglomeradas y más dispersas, como se muestra en la morfología de las muestras M4 y M5. En esta última, se puede observar también, la presencia de cúmulos. Caso contrario, en la muestra M1 donde es presente el mayor contenido de platino, es de observarse la mayor compactación entre las partículas. Sin embargo, las composiciones como las muestras M2 y M3, son intermedias en la distribución del tipo de morfología encontrada.

En la Figura 3.22 se presentan las imágenes obtenidas por electrones retrodispersados (100 kX) de las cinco composiciones del $Pt_xRu_yIr_z$. En todas se fue identificando la existencia de dos tonalidades blanco y gris, cuyas intensidades varían. De los tres elementos contenidos en la muestra, el rutenio tiene menor número atómico ($Z=44$) que el platino ($Z=78$) e iridio ($Z=77$), por tanto, las zonas con mayor intensidad en la micrografía, es atribuido al elemento de platino y/o iridio y las zonas de menor intensidad al rutenio (Ver Sección 3.2.2). En la micrografía de la muestra M1, se muestra mayor intensidad (zonas blancas), la cual es atribuida a un contenido alto de Pt. Conforme se va disminuyendo el porcentaje de platino en las muestras, como es el caso de M2, M3, M4 y M5, ésta intensidad de blancos, se ve desvanecida a tonalidades grises. Otra observación es la aglomeración de partículas, que pertenecen a las zonas blancas, es decir, la aglomeración se encuentra por parte del contenido de Pt. Considerando las energías de superficie (γ) de los elementos, 2.489 J/ m^2 (Pt), 3.043 J/ m^2 (Ru) y 3.048 J/ m^2 (Ir) [Vitos L., *et al.*, 1998; Alonso-Vante, 2003] se podría explicar que dicha aglomeración es debida al contenido del platino, dónde la energía de superficie difiere de las del Ru e Ir, por lo que el contraste blanco es más intenso en las micrografías con mayor contenido de platino, en comparación de las composiciones M4 y M5, dónde el contenido de iridio es más alto.

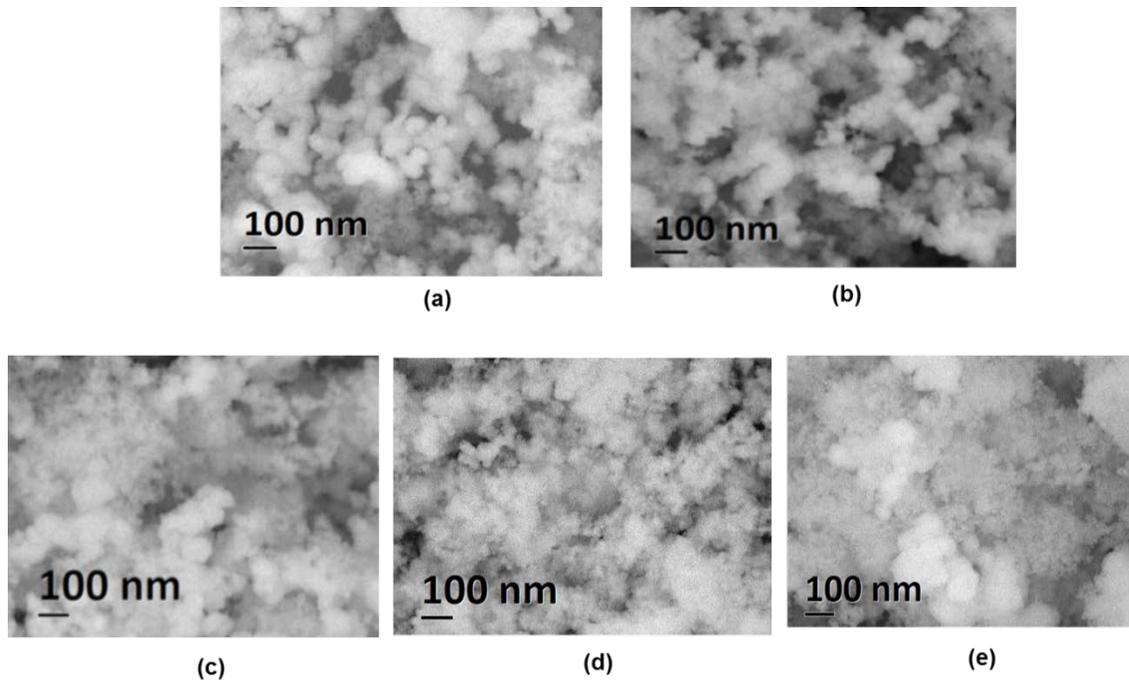


Figura 3.22.- Micrografías del $Pt_xRu_yIr_z$ en cinco diferentes relaciones atómicas, (a) M1, (b) M2, (c) M3, (d) M4 y (e) M5 por electrones retrodispersados.

3.3.3 Microanálisis químico por espectroscopia de dispersión de energía de rayos X, e identificación de fases por difracción de electrones

En la Tabla 3.6 se muestran los resultados obtenidos de la cuantificación de los elementos en % en peso y % atómico obtenidos en cada muestra por medio de la espectroscopia de dispersión de rayos X. Los rayos X característicos identificados por el analizador corresponden a las energías de las capas L y M, donde los valores registrados son menor a los 3 KeV. De los valores de energía de rayos X conocidos del Ru, se identificó a $L\alpha=2.64$ KeV, del Ir a $M\alpha= 2.048$ KeV y del Pt a $M\alpha= 2.12$ KeV. Los valores de energía de los Rayos X para el Pt e Ir, son muy cercanos, de los cuales en los picos hay traslapamiento, como se puede ver en la Figura 3.6. Por lo tanto, no podemos confiar 100 % en la cuantificación elemental por este medio. Se considera la evidencia de la obtención de los tres metales Pt, Ru e Ir, donde en M1 se obtuvo un % en peso y %

atómico mayor en el contenido de Pt, así como en M5 el % en peso y % atómico en menor contenido de Pt como era de esperarse. También se registró la presencia de oxígeno, que por su número atómico y la resolución del equipo, no es apropiada la cuantificación elemental.

Tabla 3.6.- Resultados del análisis por EDS a diversas composiciones del $Pt_xRu_yIr_z$.

MUESTRA Elemento (E) – Capa (K,L,M, N)	% Peso				% Atómico			
	Ru L	Ir M	Pt M	O K	Ru L	Ir M	Pt M	O K
M1	26.53	1.86	62.5	9.12	22.58	0.83	27.56	49.02
M2	26.52	16.67	49.915	6.91	25.31	8.38	24.68	41.64
M3	29.47	22.67	40.69	7.17	27.34	11.06	19.56	42.04
M4	30.87	37.49	24.4	7.24	28.34	18.09	11.6	41.96
M5	30.565	49.985	8.85	10.6	23.81	20.475	3.57	52.14

Como se ha mostrado en las micrografías en la sección anterior, las muestras tienen la característica de presentar una composición elemental heterogénea, por lo que, se decidió analizar la muestra correspondiente a M2 de manera puntual por EDS con el microscopio de transmisión JEOL JSM-2200. En la Figura 3.23 se presenta la micrografía obtenida de la muestra M2 (400 kX). En ella, se puede observar dos distintas zonas, las cuales se representan por un cuadro azul y uno rojo. La zona más densa, representada en el cuadro azul, presentó un alto contenido de platino, mientras que en la zona con menos densidad (cuadro rojo) solo se logró cuantificar al iridio y al rutenio. Se ha estipulado [Alonso-Vante, 2003] que en las aleaciones, el elemento con el menor valor de energía libre de superficie, en este caso el Pt, se segrega en la superficie provocando que la composición de la superficie de la aleación sea diferente a la del seno. Este comportamiento se puede explicar considerando las energías de superficie de los elementos, 2.489 J/m^2 (Pt), 3.043 J/m^2 (Ru) y 3.048 J/m^2 (Ir) [Vitos L., *et al.*, 1998]. Por lo tanto, el platino tiende a formar agregados y el iridio y el rutenio a formar partículas dispersas.

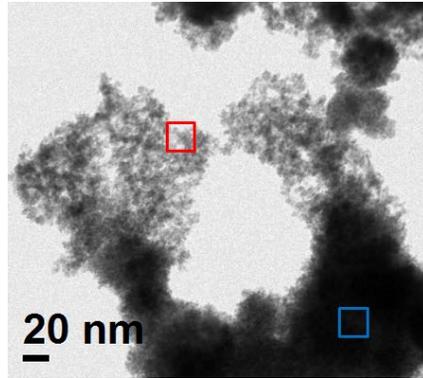


Figura 3.23.- Imagen de la muestra M2 obtenida con el microscopio de transmisión JEOL JSM-2200

Para analizar las posibles fases en las zonas de la muestra M2, se realizó un análisis por difracción de electrones. Los dos patrones de difracción generados, como se muestran en la Figura 3.24, son característicos de un material policristalino. Considerando el patrón de difracción de la zona con menos densidad de partículas (cuadro rojo), sólo se pudo indexar el valor obtenido de la distancia interplanar del último anillo (Ver anexo B, Tabla B.4), identificando la coincidencia a la JCPDS 03-065-5982 del $\text{Ir}_{0.4}\text{Ru}_{0.56}$. Respecto a los otros anillos no indexados, estos son atribuidos a la difracción de planos cristalinos formados en la combinación bimetalica o ternaria, ya sea Pt-Ru o Pt-Ru-Ir respectivamente.

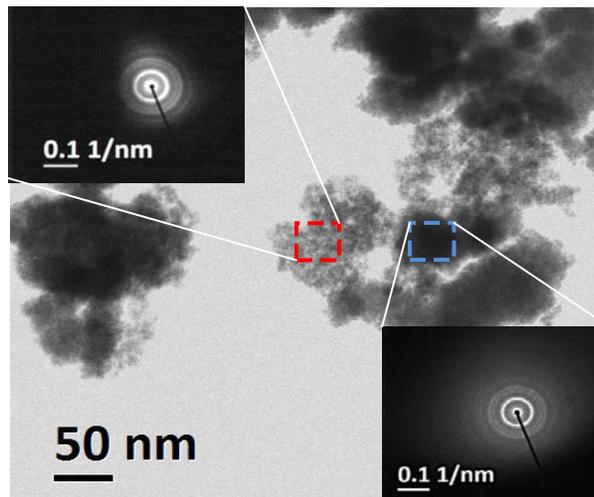


Figura 3.24.- Imágenes y patrón de difracción de electrones de la muestra M2 obtenidos con el microscopio de transmisión JEOL JSM-2200

3.3.4 Isotermas de adsorción-desorción y superficie específica

En la Figura 3.25 se muestran las isotermas de adsorción-desorción obtenidas de las cinco diferentes composiciones del $Pt_xRu_yIr_z$. Las cinco pertenecen a la isoterma tipo IV característico de superficies porosas en multicapas y presencia de una histéresis. Conforme aumenta el contenido de iridio en el $Pt_xRu_yIr_z$, la histéresis es más evidente. De acuerdo a la UIPAC, de los cuatro tipos de histéresis, sólo se identificó a H3 y H4. La histéresis tipo H4, considera a sólidos con poros abiertos o partículas parecidas a platos con tamaño y forma uniforme, mientras H3 las mismas características que en H4, pero no uniformes. Las muestras M1, M2 y M4 tienen características de histéresis del tipo H4. Las muestras M3 y M5 correspondieron a la histéresis H3. Por lo que, los valores obtenidos en el eje del volumen en estas dos últimas isotermas son más altos que las otras tres. Las cinco isotermas no inician en cero en el eje del volumen, por lo que es posible considerar la presencia de microporos.

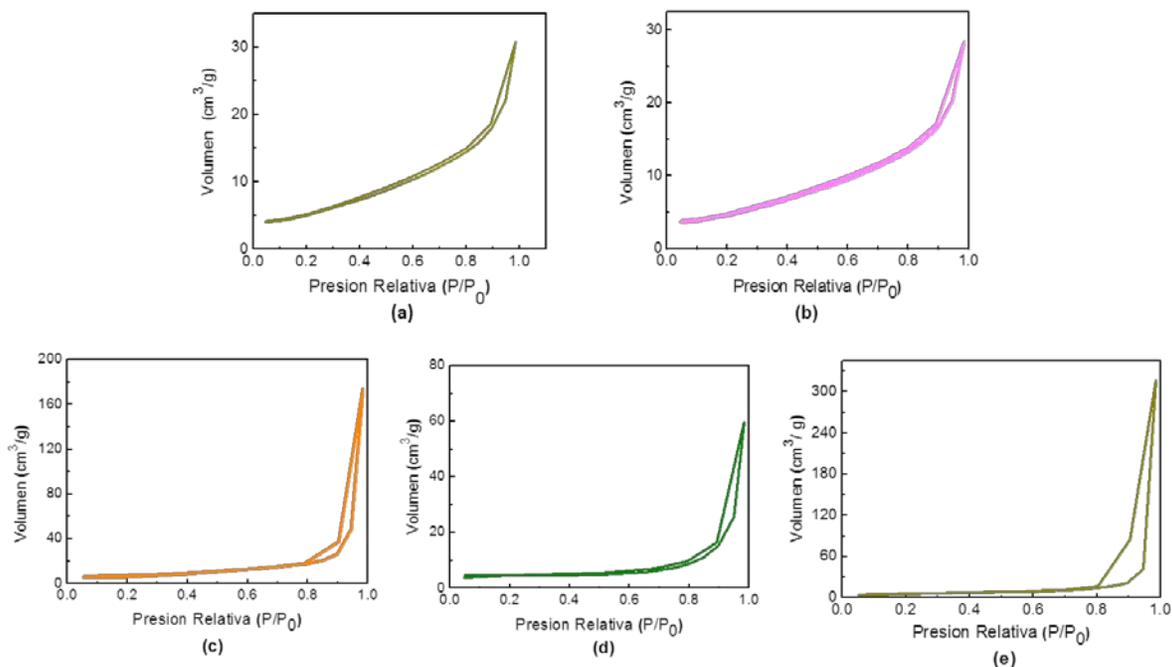


Figura 3.25.- Isotermas de adsorción-desorción del nitrógeno en cinco diferentes composiciones del $Pt_xRu_yIr_z$, designadas como (a) M1, (b) M2, (c) M3, (d) M4 y (e) M5.

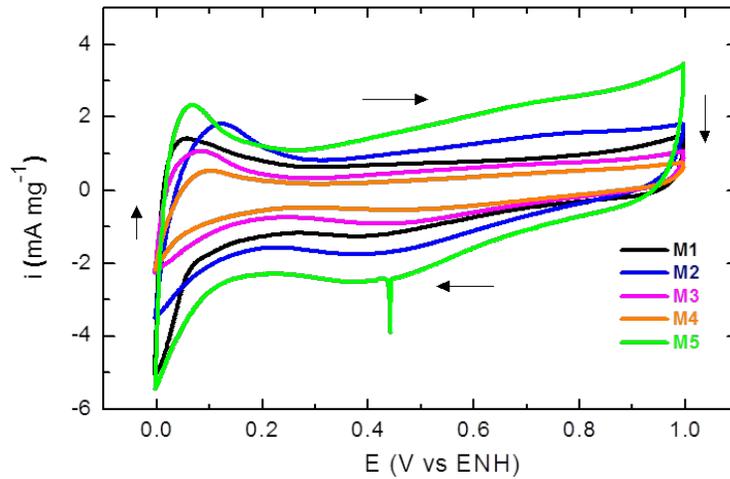
El área superficial de las cinco composiciones se muestra en la Tabla 3.7, dónde es evidente la diferencia entre poros por los valores obtenidos de cada muestra.

Tabla 3.7.- Resultados del área superficial al variar la composición del $Pt_xRu_yIr_z$ con BET.

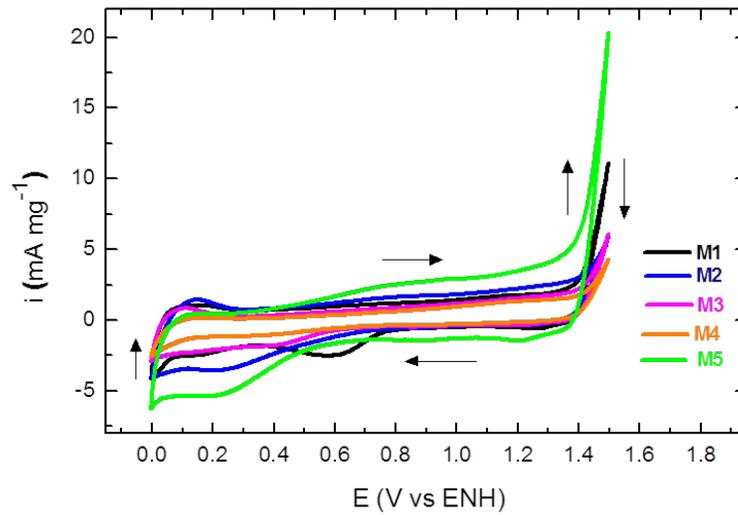
Muestra	Área Superficial
M1	20.236 m ² /g
M2	17.405 m ² /g
M3	24.39 m ² /g
M4	13.895 m ² /g
M5	21.168 m ² /g

3.3.5 Técnicas electroquímicas

En la Figura 3.26 (a) se muestran los voltamperogramas cíclicos obtenidos del $Pt_xRu_yIr_z$ en un intervalo de potencial de 0 a 1.0 V en las cinco diferentes composiciones. Se puede observar que el contenido de Ru en el material $Pt_xRu_yIr_z$ inhibe los picos de adsorción y desorción de los iones H^+ ; que el Pt-metal por si solo tiene como característica [Salazar-Banda, *et al.*, 2007; Eguiluz K. B. I., *et al.*, 2008]. Algunos estudios [Ureta-Zañartu *et al.*, 1997; Ioroi, T., y Yasuda K., 2005] han mencionado que la inclusión de átomos de iridio en la estructura del platino causa cambios en la región de adsorción y desorción, sin embargo, se logra mantener las características del platino, como se pudo observar en el voltamperograma de la muestra M6 en la Figura 3.11 (a).



(a)



(b)

Figura 3.26.- Voltamperometrías cíclicas del $\text{Pt}_x\text{Ru}_y\text{Ir}_z$ en cinco diferentes composiciones designadas como M1, M2, M3, M4 y M5, a una velocidad de barrido de 20 mV/s en 0.5 M de H_2SO_4 .

En la Figura 3.26 (b) se muestran los voltamperogramas obtenidos de las muestras al aumentar el potencial hasta 1.5 V. Se observó que la muestra M5, es el electrocatalizador más favorecido para la REO por su mayor incremento en la corriente antes de 1.4 V, con relación a las otras cuatro composiciones. Por otro lado, la muestra M1, es el electrocatalizador que favorece la RRO, en una atmósfera de N_2 . Se puede apreciar en la Figura 3.26 (b) con relación a la Figura

3.26 (a), la disminución de los picos de adsorción y desorción, en el intervalo de potencial de 0 a 0.4 V; siendo el voltamperograma de la muestra M5, el más evidente. La ausencia de éstos picos es atribuido a la formación de óxidos en las muestras (electrodo) a un bajo potencial [El-Aziz, A. M. y Kibler L. A., 2002; Juodkazyté, J., *et al.*, 2007; Reier T., *et al.*, 2012].

En la Figura 3.27 se muestran los voltamperogramas obtenidos en el intervalo de potencial de 0 a 1.5 V, después de haber sometido a los materiales a 1.6 V vs ENH. La mayoría de los voltamperogramas presentaron cambios muy significativos. Entre esos, se identifica el descenso de la corriente a 1.5 V y en algunas muestras se define con mayor claridad los picos que son atribuidos a la RRO. La corriente obtenida por el voltamperograma de M5, decayó drásticamente con respecto a las otras composiciones M1, M3, M2 y M4, que por sus valores, son constantes a 1.5 V. En los voltamperogramas de las muestras M4 y M5, se observa una semejanza con el voltamperograma del Ir (ver Figura 3.11).

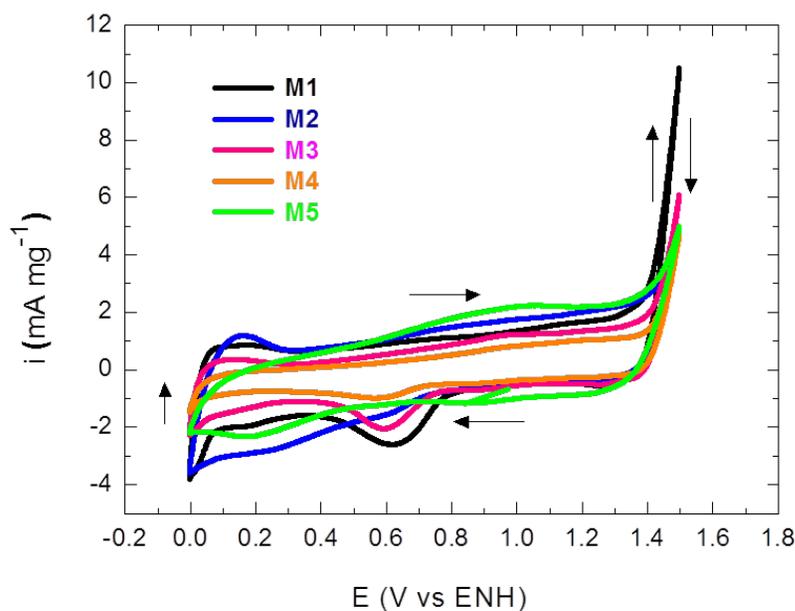


Figura 3.27.- Voltamperometrías cíclicas del $Pt_xRu_yIr_z$ en diferentes composiciones designadas como M1, M2, M3, M4 y M5, a una velocidad de barrido de 20 mV/s en 0.5 M de H_2SO_4 después de haber sido sometidos a un potencial de 1.6 V.

En la sección 3.2.5 se presentaron los resultados obtenidos de las voltamperometrías lineales de la muestra M1 con relación a la muestra M6 (Figura 3.14), donde se muestran los intervalos de potenciales para la RRO seguida del de los de la REO. Se optó por tener las denominaciones A, B y C para identificar la secuencia de pruebas: A corresponde al primer intervalo de potencial aplicado para la RRO seguida del intervalo de potencial para la REO; B y C corresponden a la segunda y tercera repetición de esta prueba. En la Figura 3.28 (a) y en la Figura 3.28 (b) se muestran las voltamperometrías lineales de las cinco composiciones del $Pt_xRu_yIr_z$ en el intervalo de potencial para la RRO y para la REO en la denominación A. En la Figura 3.28 (c) y la Figura 3.28 (d) se muestran los resultados obtenidos para la RRO y REO en la denominación B. Finalmente en la Figura 3.28 (e) y la Figura 3.28 (f) se muestran los resultados obtenidos en la denominación C. Se pudo observar a través de los gráficos que en la denominación A, la muestra M2 tiene mayor valor de corriente hacia la REO en comparación a las otras cuatro composiciones. La muestra M5, por sus resultados, sin duda alguna es la menos recomendable para la RRO, debido a que no posee una curva característica del transporte de masa (Ver Anexo A) y el OCP bajo obtenido (Para una celda galvanica). Se observó en las voltamperometrías líneas en las denominaciones B y C, que M1 alcanza un OCP mayor, por lo que es favorecida la RRO, sin verse afectada la corriente en el intervalo para la REO. Por otro lado, la muestra M3 tiene una disminución en la corriente a altos potenciales en las secuencia B y C. De las cinco composiciones, la muestra M2 presentó mejor comportamiento en los intervalos de potencial de ambas reacciones.

La Tabla 3.8 y 3.9 muestran los valores de potencial a circuito abierto obtenido antes de realizar las secuencias A, B, C en cada muestra; así como, la cantidad de corriente estimada a partir de los gráficos en los potenciales 0.5 y 1.6 V vs ENH. Se puede ver en las tablas 3.8 y 3.9, que las corrientes alcanzadas y que los potenciales a circuito abierto en el intervalo de potencial para la RRO, son muy bajos a comparación de las obtenidas para la REO. Como parte del procedimiento experimental, se menciona que para el intervalo de potencial de la RRO, el sistema

electroquímico fue saturado con O_2 , y caso contrario, para el intervalo de potencial de la REO, el sistema fue desoxigenado con N_2 (ver procedimiento en el capítulo II).

De la Tabla 3.7 se observó que la muestra M5 tiene un rendimiento desfavorable para la RRO por su OCP y corriente alcanzada, en relación a las otras cuatro muestras. En todas las composiciones se observó la disminución de la corriente, conforme se repitieron las pruebas en la secuencia RRO-REO. En la Tabla 3.8 se presentaron las mismas variaciones. Del análisis de las dos tablas se considera que M2, es la composición más estable, ya que las corrientes alcanzadas en el intervalo de potencial para ambas reacciones, no se ven afectadas desfavorablemente, además del OCP alto para la RRO (celda Galvanica) obtenidos en relación a las otras cuatro composiciones.

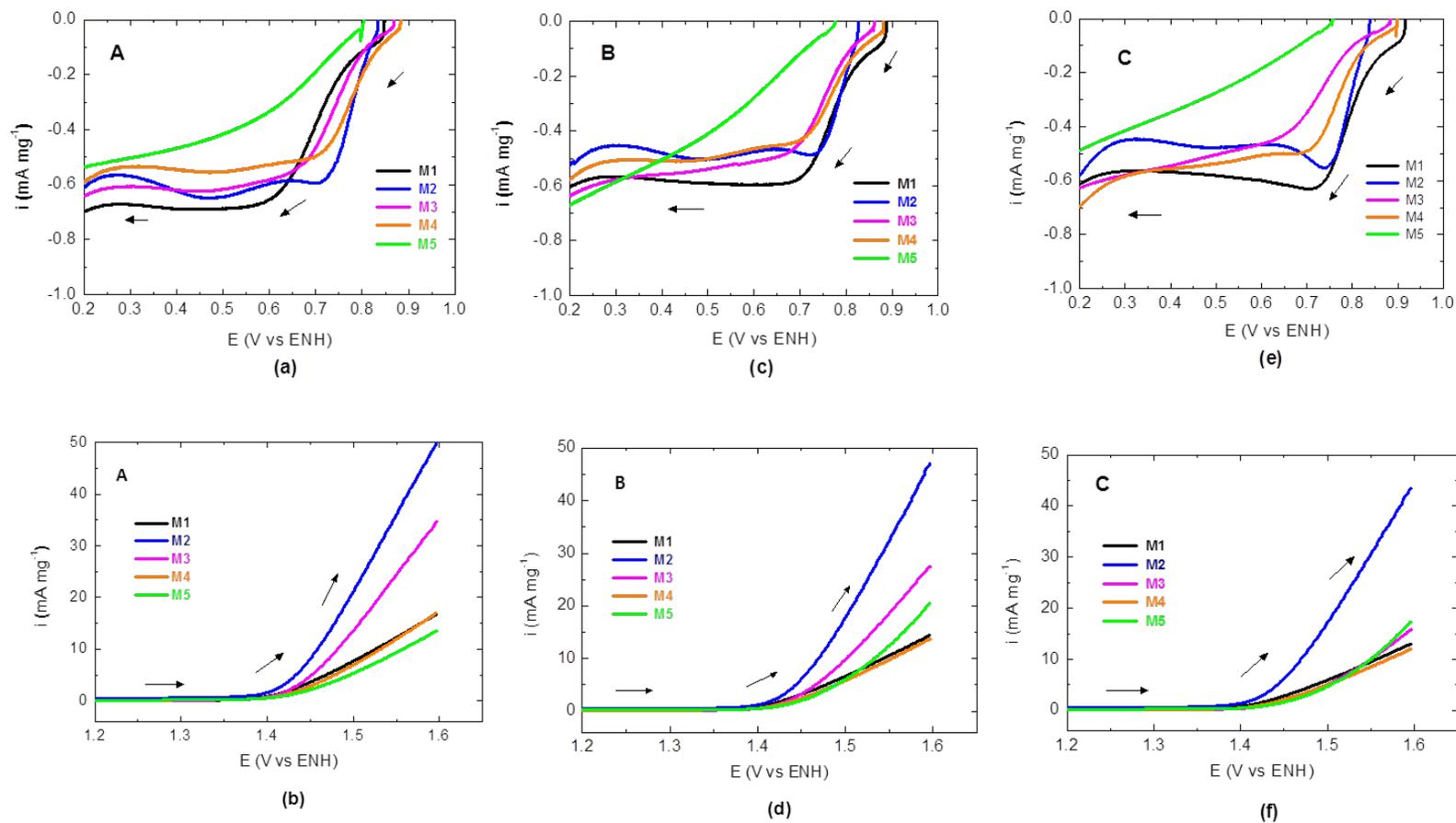


Fig. 3.28.- Voltamperogramas lı́neales del $\text{Pt}_x\text{Ru}_y\text{Ir}_z$ en cinco composiciones designadas como M1, M2, M3, M4 y M5 en una secuencia de intervalos de potenciales para la RRO seguido en los de la REO en un medio ácido de 0.5 M de H_2SO_4 . A es la primera secuencia, B la segunda secuencia y C la tercera secuencia.

Tabla 3.8.-Valores obtenidos de los voltamperogramas lineales, en el intervalo de potencial para la RRO en un medio de H₂SO₄ a 0.5 M. Donde A corresponde a la primera prueba, B la segunda prueba después de haber aplicado el intervalo de potencial para la REO y C es la tercera prueba.

Muestra	Potencial a circuito abierto			Densidad de corriente mA/mg a 0.5V vs ENH		
	A	B	C	A	B	C
M1	0.847	0.888	0.917	-0.689	-0.591	-0.584
M2	0.835	0.827	0.837	-0.649	-0.502	-0.480
M3	0.869	0.860	0.882	-0.621	-0.542	-0.507
M4	0.882	0.881	0.897	-0.558	-0.502	-0.540
M5	0.797	0.781	0.756	-0.419	-0.414	-0.275

Tabla 3.9.- Valores obtenidos de los voltamperogramass lineales, en el intervalo de potencial para la REO en un medio de H₂SO₄ a 0.5 M. Donde A corresponde la primera prueba, B la segunda prueba y C la tercera prueba.

Muestra	Potencial a circuito abierto			Densidad de corriente mA/ mg a 1.6 V vs ENH		
	A	B	C	A	B	C
M1	1.153	1.074	1.197	16.728	13.857	13.024
M2	0.447	0.667	0.497	49.552	47.125	43.798
M3	1.067	1.07	1.097	34.474	27.397	15.613
M4	0.957	1.04	1.084	16.728	13.857	13.024
M5	0.747	0.747	0.737	13.616	20.062	17.026

En la Figura 3.29 se muestran los resultados obtenidos de las cinco composiciones $Pt_xRu_yIr_z$ al realizar voltamperometrías hasta 300 ciclos en el intervalo de potencial para la REO. En la Figura 3.29 (a) se pueden apreciar los voltamperogramas obtenidos en el segundo ciclo, en la Figura 3.29 (b) los voltamperogramas correspondientes al ciclo 150 y finalmente en la Figura 3.29 (c) los del ciclo 300. Es de observarse en la Figura 3.29 que al realizar sólo el intervalo para la REO, las composiciones M1 y M5 son materiales inestables para efectuar dicha reacción por su disminución rápida en la densidad de corriente. En la Figura 3.29 (a) se graficó a una escala de $70 \text{ mA}\cdot\text{mg}^{-1}$ mientras que en la Figura 3.29 (b) y la Figura 3.29 (c) a una escala de $30 \text{ mA}\cdot\text{mg}^{-1}$, donde se pudo ver que el voltamperograma de la muestra M4, sufre un decaimiento en la corriente alcanzada a 1.6 V. Por otro lado, las muestras M2 y M3 se podrían considerar como la composición más adecuada para la REO por su constante comportamiento electroquímico.

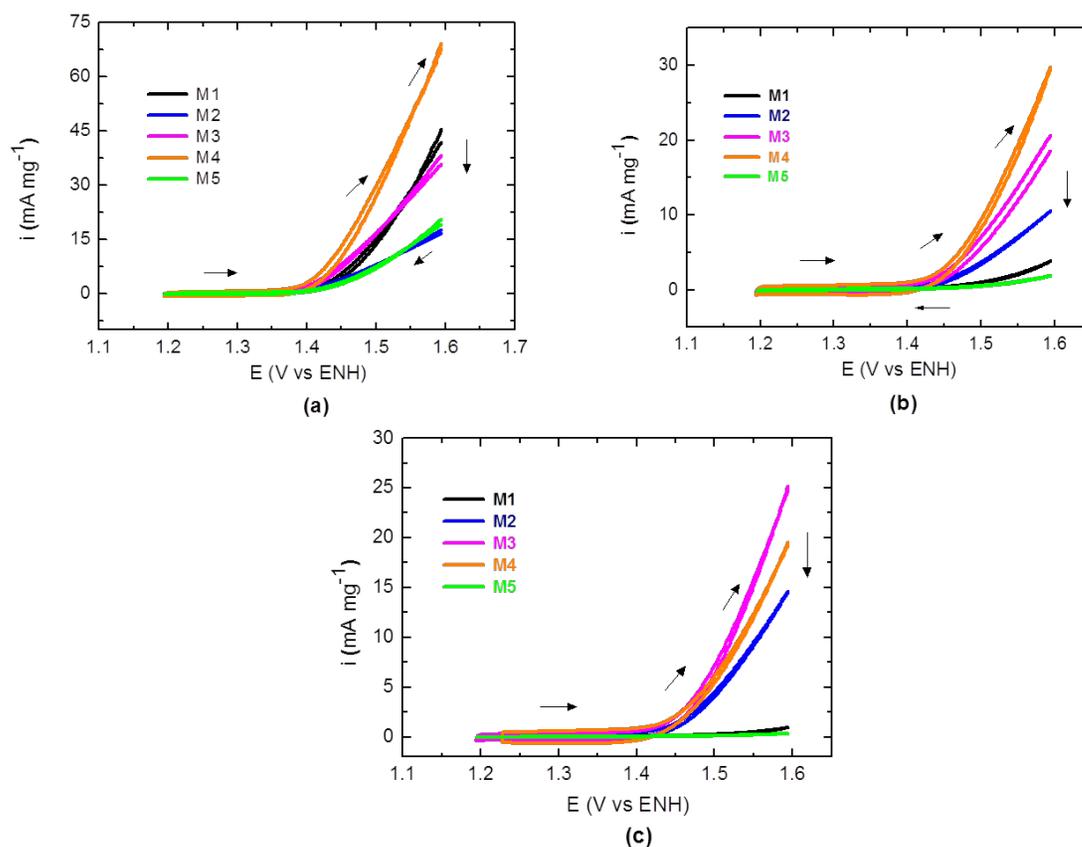


Figura. 3.29.-Voltamperogramas cíclicos del $Pt_xRu_yIr_z$ en cinco composiciones, designadas como M1, M2, M3, M4 y M5 en un intervalo de potencial para la REO. (a) Corresponde al segundo ciclo, (b) al ciclo 150 y (c) al ciclo 300.

En la sección 3.2.5 se ha descrito [El-Aziz A., *et al.*, 2002; Juodkazytė J., *et al.*, 2005; Reier T., *et al.*, 2012] que la adsorción y desorción de los iones de H^+ no son evidentes en el voltamperograma del rutenio debido a la formación de óxidos en los intervalos de potenciales aplicados. Además, de que el rutenio es un material que se disocia y por tanto con característica a perder actividad electrocatalítica [Song S., *et al.*, 2008; Reier T., *et al.*, 2012; Kötzt R. y Stucki, 1984 y 1985; Loučka T., 1977]. En la Figura 3.30, se muestran los resultados obtenidos de las cinco composiciones $Pt_xRu_yIr_z$ al realizar voltamperometrías hasta 300 ciclos en el intervalo de potencial para la RRO. En la Figura 3.30 se observa el desvanecimiento de los picos de adsorción y desorción de los iones H^+ en todas las muestras, dónde en M5 se anulan por completo, mostrando que su coincidencia con el voltaperograma del Ir (Figura 3.11). De acuerdo al análisis por Kötzt R. y Stucki (1985) en el material Ru_xIr_{1-x} , concluyó que una pequeña porción de Ir inhibe la corrosión del Ru a expensas de la disminución de la evolución del O_2 ; observaciones similares fueron realizadas por Miles *et al.* (1978) y por Gottesfeld *et al.* (1982). De las composiciones sintetizadas en este trabajo de investigación, se observó que en M4 y M3, que los picos de adsorción/desorción no desaparecen, de los cuales, si se observa una disminución, sin embargo, no una definición de los picos como en un voltamperograma característico del Pt. En las muestra M1 y M2 tienen una tendencia similar a la del voltamperograma del Pt, pero no en su totalidad. Por otro lado, todas las muestras, a excepción de M5, en los voltamperogramas de la Figura 3.30, se favorece la RRO, que en la Figura 3.30 (a) no es evidente. Se observó que en las muestras M1 y M2, tienen mejora hacia la RRO, debido a la disolución del Ru en comparación de las muestras M3 y M4.

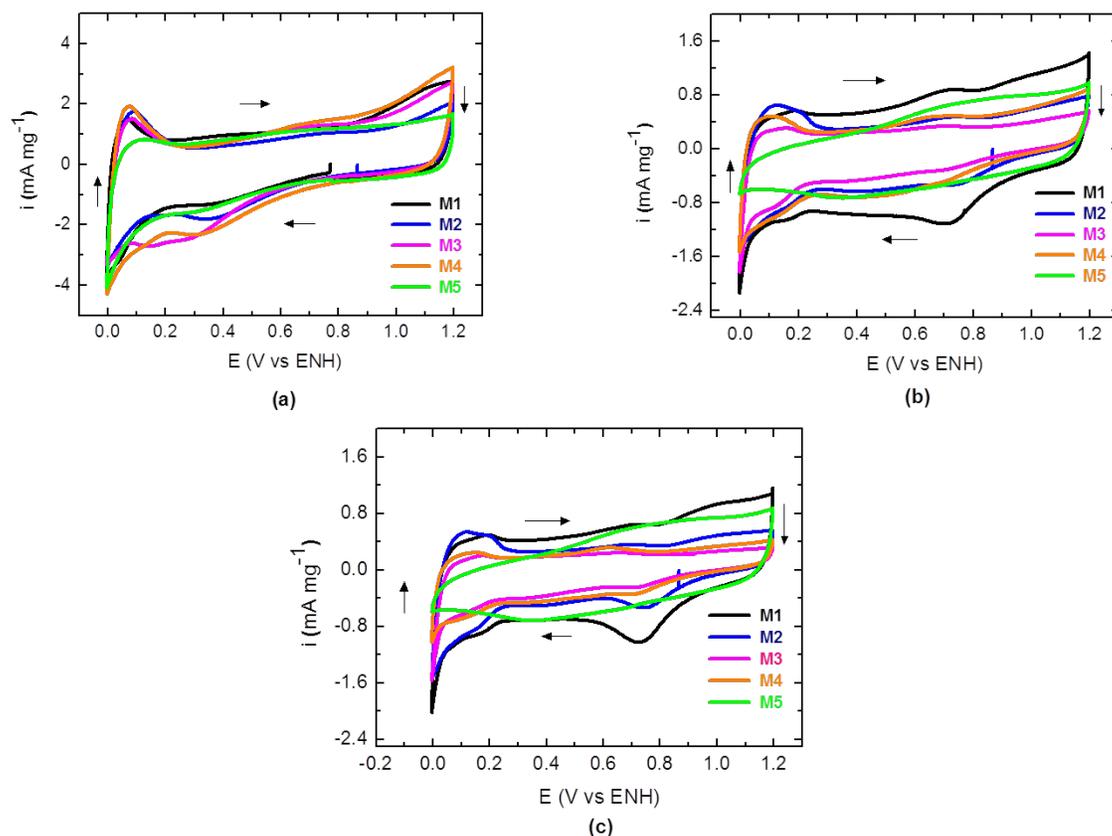


Figura. 3.30.- Voltamperogramas cíclicos del $Pt_xRu_yIr_z$ en cinco composiciones, designadas como M1, M2, M3, M4 y M5 en un intervalo de potencial para la RRO. (a) Corresponde al segundo ciclo, (b) al ciclo 150 y (c) al ciclo 300.

3.3.6 Determinación de parámetros cinéticos y evaluación en celda

En las reacciones electroquímicas, la transferencia de electrones y el transporte de masa son dos procesos consecutivos, siendo el más lento el que determina la velocidad de reacción. Estos procesos se manifiestan en las curvas de polarización mediante tres regiones características asociadas al control cinético, mixto y difusional. En la Figura 3.31 se muestran las curvas de potencial-corriente del $Pt_xRu_yIr_z$ a cinco composiciones, donde la Figura 3.31 (a) corresponde a los gráficos obtenidos a 0 rpm y la Figura 3.31 (b) a los gráficos obtenidos a 1000 rpm. Para realizar las curvas de potencial-corriente, se utilizaron datos de la condición 1 (sección 2.4.1), es decir, se

consideraron los datos obtenidos del intervalo de potencial para la RRO, sin haber expuestos los materiales a la REO. El OCP observado para cada sistema fue de $M1=0.87$, $M2=0.92$, $M3=0.89$, $M4=0.89$ y $M5=0.9$ V/ENH. Los materiales presentaron un sobrepotencial respecto al potencial reversible (1.226 V/ENH a 25°C) de 0.36 , 0.31 , 0.34 , 0.33 y 0.33 V correspondientes a $M1$, $M2$, $M3$, $M4$ y $M5$ respectivamente. En los gráficos de las cinco composiciones se observaron las tres regiones de corriente-potencial, donde la región regida por el transporte de carga se encuentra en los potenciales cercanos a 0.9 V/ENH; donde se corrobora que i es independiente de w . La región de control mixto determinada por el transporte de carga y masa, se identificó en los gráficos alrededor de 0.5 a 0.8 V/ENH. Por último, se identificó la presencia de la región límite (región difusional), que es proporcional al transporte único de masa y a la velocidad angular en los cinco materiales. En la Figura 3.31 (b) se definen mejor estas tres regiones descritas.

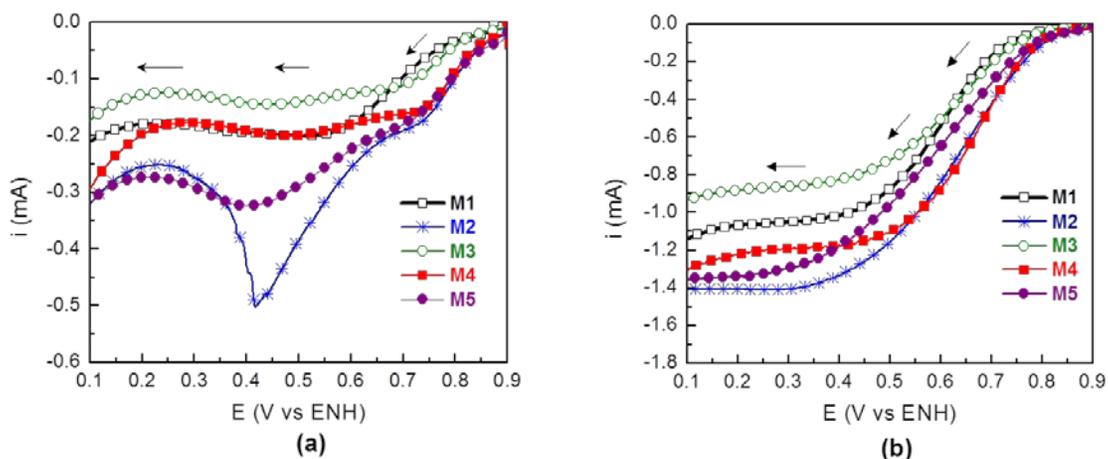


Figura 3.31.- Curvas de potencial-corriente del $\text{Pt}_x\text{Ru}_y\text{Ir}_z$ en cinco composiciones $M1$, $M2$, $M3$, $M4$ y $M5$ a (a) 0 rpm y (b) 1000 rpm.

En la Figura 3.32 se muestran los gráficos de la corriente cinética promedio (i_k) corregida respecto a la ecuación de Koutecky-Levich, donde la Figura 3.32 (a) representa los datos obtenidos de la condición 1 experimental referida como A, del cual, contempla los datos obtenidos en el intervalo de potencial para la RRO a diferentes rpm en las cinco composiciones; estos datos sin

haber sido sometidas a la REO. Por otro lado, la Figura 3.32 (b) representa la condición 2 experimental referida como *B*, dónde los datos del intervalo de potencial para la RRO, ya han sido expuesto a la REO. Se observó en los gráficos de la Figura 3.32 (a), que las cinco muestras del $Pt_xRu_yIr_z$ presentan una pendiente característica de un proceso electroquímico controlado por difusión (inicio de la polarización). Al repetir la secuencia experimental, después de llevar a cabo la REO, las composiciones M2 y M4 son favorecidos, como se puede ver en la Figura 3.32 (a) con relación a la Figura 3.32 (b). Por otro lado, las composiciones M1 y M3 presentaron un desplazamiento negativo en el potencial de inicio para la RRO.

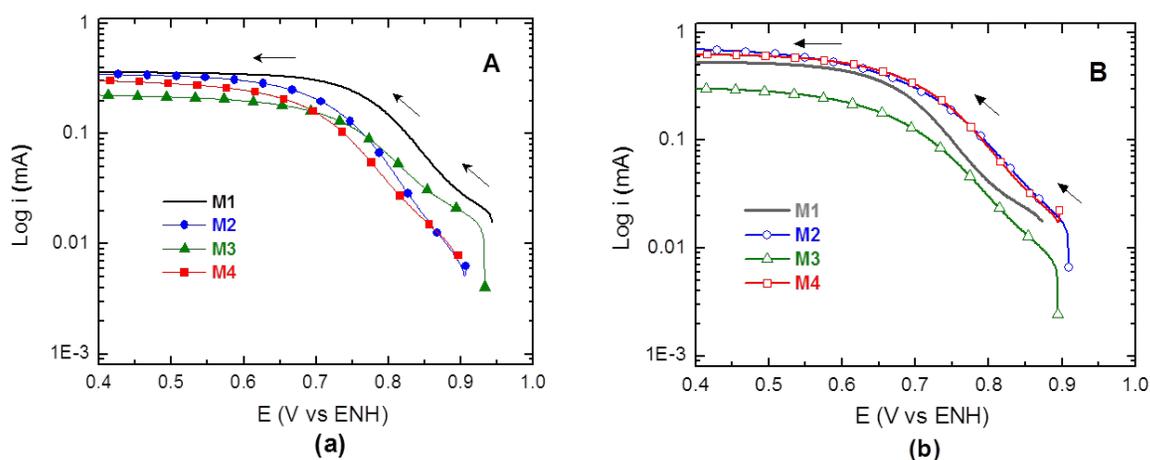


Figura 3.32.- Gráficos de la corriente cinética promedio corregida con respecto al potencial del $Pt_xRu_yIr_z$ en cinco composiciones M1, M2, M3, M4 y M5. (a) Representa la condición 1 experimental A, sin haber sometido a la REO y (b) representa la condición 2 experimental B, después de haber sometido al electrodo a la REO.

En la Figura 3.33 se muestran los gráficos de las pendientes de Tafel obtenidas antes y después de someter a los electrodos a la REO a un potencial de 1.6 V/ENH. En ella se pueden ver los cambios de la actividad electrocatalítica de cada composición, misma que son presentados en la Tabla 3.10.

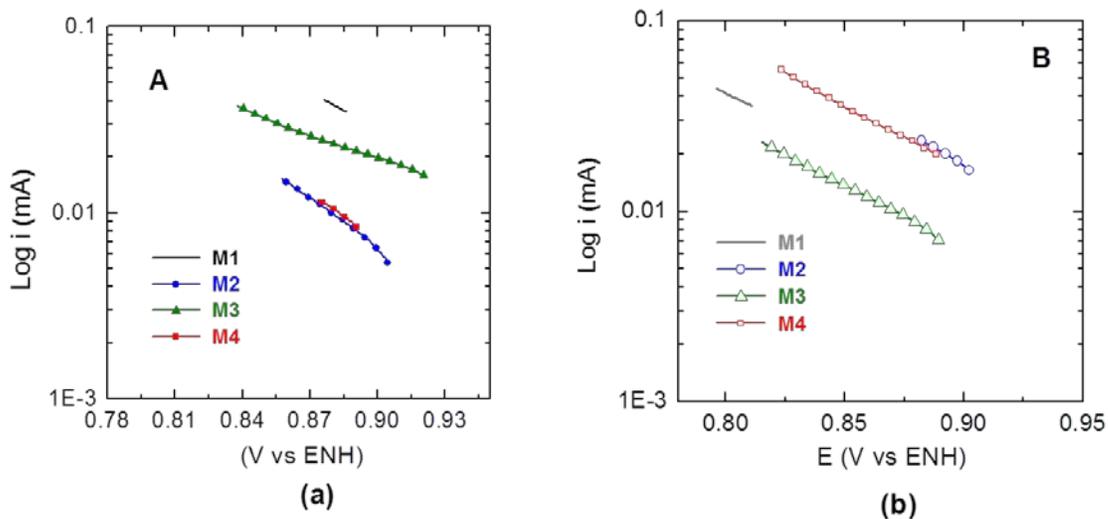


Figura 3.33.- Gráficos de Tafel corregidos por el transporte de masa del $Pt_xRu_yIr_z$ en cinco composiciones M1, M2, M3, M4 y M5 donde (a) representa la primera condición experimental A, sin haber sometido a electrodo a la REO y (b) representa la segunda condición B, después de haber sometido a la REO.

Con base a las pendientes de Tafel de la Figura 3.33, en la Tabla 3.10 se exhiben los parámetros cinéticos calculados. La denominación AA y BB son asignados a la repetición de la primer y segunda condición experimental, respectivamente. La evidencia de cambios en la actividad electrocatalítica ha sido corroborada. Se logró obtener una pendiente de (-) 65 mV/dec y un coeficiente de transferencia de 1 en la composición M2. El aumento en el valor de la pendiente de Tafel es indicativo de una cinética lenta, mientras que un coeficiente de transferencia de 1, una reacción rápida.

Tabla 3.10.- Parámetros cinéticos del Pt_xRu_yIr_z calculado a partir de las pendientes de Tafel.

Muestra	Prueba	Área Electroactiva	bc	α	i_0	
			mV/dec	-	mA	
M1	Condición 1	A	0.282	-162	0.4	9.31E-05
		AA	0.247	-179	0.36	3.61E-04
	Condición 2	B	0.274	-151	0.43	1.89E-04
M2	Condición 1	A	0.26	-109	0.61	5.29E-06
		AA	0.24	-65	1	7.94E-08
	Condición 2	B	0.35	-133	0.49	5.73E-05
		BB	0.34	-118	0.6	5.16E-06
M3	Condición 1	A	0.19	-112	0.6	3.01E-05
		AA	0.17	-180	0.37	3.15E-04
	Condición 2	B	0.25	-152	-0.43	4.27E-05
		BB	0.22	-168	0.39	1.86E-04
M4	Condición 1	A	0.2	-123	0.54	1.49E-05
		AA	0.23	-127	0.52	8.80E-06
	Condición 2	B	0.31	-150	0.44	9.44E-05
		BB	0.27	-149	0.44	1.02E-04

En la Figura 3.34 se muestran las curvas de polarización de la evaluación de las composiciones en una celda PEM en el modo FC. La Figura 3.34 (a) corresponde al análisis antes de ser sometido al modo de electrólisis (A) y la Figura 3.34 (b) a la evaluación FC después del modo electrólisis (AA). En los gráficos se observó lo siguiente: las muestras M2 y M4, alcanzaron la máxima densidad de corriente con un valor de 420 mA/cm², mientras que M1 y M3 cercanos al valor de 280 mA/cm², del cual, al repetir la prueba después de la electrólisis, las composiciones M1, M3 y M4 descendieron de su primer valor. De varias repeticiones en la pruebas con una celda PEM, se infirió que la muestra M1 es estable en una secuencia del modo FC al modo Electrólisis.

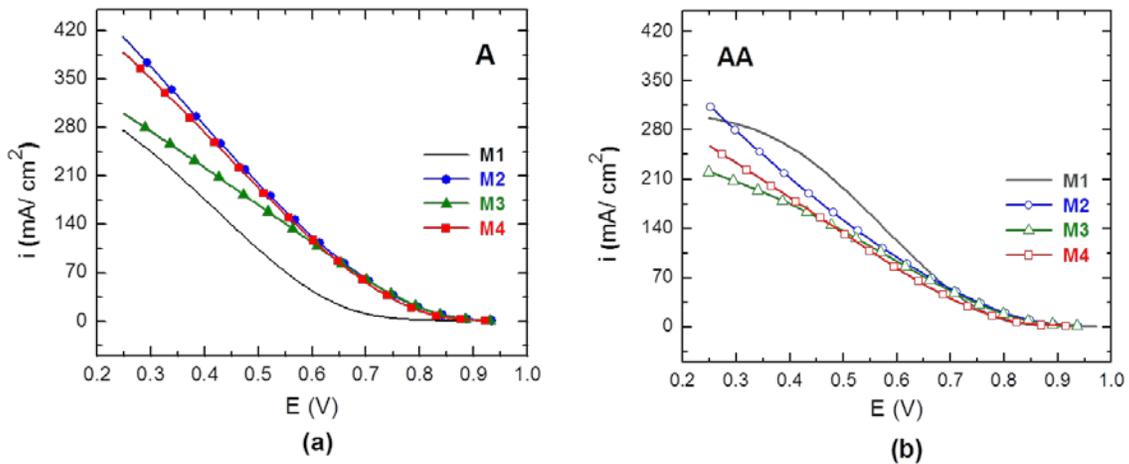


Figura 3.34.- Curvas corriente-potencial del $Pt_xRu_yIr_z$ en una PEMFC con $T_{celda}=T_{gases}=80^\circ C$, $P_{O_2}=30$ psi, flujo $O_2/H_2 = 100/50$ ml/min; donde (a) representa la evaluación del material sin haber considerado el modo de electrólisis (A) y (b) considerando que el material ha sido expuesto al modo de Electrólisis (AA). M1, M2, M3, M4 y M5 corresponden a las diferentes composiciones del $Pt_xRu_yIr_z$.

En la Figura 3.35 se muestra la evaluación del $Pt_xRu_yIr_z$ en el modo de Electrólisis en la celda PEM. La muestra M1 mostró mejor desempeño en la celda y densidades más altas que la composición M2, M3 y M4 a un potencial de 1.8 V/ENH. Sin embargo M2, M3 y M4 inician la reacción de evolución del oxígeno en 1.4 V/ENH, antes que la composición M1. Acorde con la aplicación de los electrocatalizadores en un ensamble membrana electrodo, es de destacar que pueden ser empleados en un sistema URFC sin problema alguno; mantienen el mismo comportamiento electrocatalítico en ambos sistemas: celda convencional de tres electrodos y aplicación directa en una FC-Electrolizador PEM.

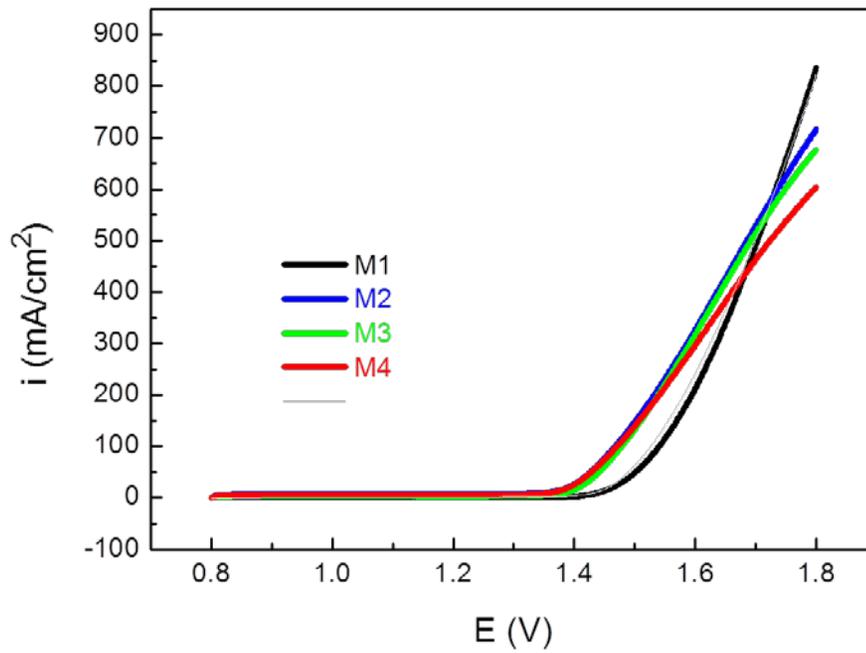


Figura 3.35.- Curvas corriente –potencial del $Pt_xRu_yIr_z$ en cinco composiciones M1, M2, M3, M4 y M5 en un Electrolizador tipo PEM con $T_{celda}=T_{agua}=80^{\circ}C$, $P_{O_2}=30$ psi, flujo = 5 ml H_2O/min .

IV. RESULTADOS EXPERIMENTALES DEL $Pt_xRu_yIr_z/SOPORTE$

4.1 Introducción

El uso del carbón del tipo Vulcan XC-72R como soporte es común en platino o en combinación de otros metales, debido a su área superficial específica $> 100 \text{ m}^2/\text{g}$. Sin embargo, contribuye a la degradación del electrocatalizador al producir CO_2 y por tanto, disminuye el rendimiento de la celda PEM. El WO_3 ha sido explorado como material de soporte potencial (no-carbón) en celdas de metanol. Por otra parte se ha considerado al WO_3 un soporte térmicamente más estable en la REO con relación al Vulcan XC-72R [Wang Yan-Jie, *et al.*, 2011]. Acorde al análisis de las diferentes composiciones del $Pt_xRu_yIr_z$ como M1, M2, M3, M4 y M5, se seleccionó la muestra M2 para ser soportado. Se consideraron las cantidades de 30% en peso del electrocatalizador y 70% del soporte. Se efectuaron las mezclas M2 con WO_3 y M2 con Vulcan referenciadas como M2-S WO_3 y M2-SV, respectivamente, así como la preparación directa con NaHB_4 en las mismas proporciones, M2/S WO_3 y M2/SV. En esta sección se analizan los resultados obtenidos de la caracterización física química y electroquímica de los dos diferentes soportes utilizados.

4.2 $Pt_xRu_yIr_z/\text{WO}_3$

En la Figura 4.1 se comparan los patrones de DRX obtenidos de la muestra M2/S WO_3 antes y después de un tratamiento térmico. Se observa que la muestra sin tratamiento térmico, es idéntica al patrón DRX de M2 sin soportar (ver Figura 3.20), ésto es debido a la disolución del WO_3

durante la preparación de M2/SWO₃ en pH ácido [Chhina H., et al., 2007; Wang Jinmin, et al., 2009]. Por otro lado, a someter a tratamiento la muestra M2/SWO₃, se fueron indentificados tres picos de difracción, que corresponden a los ángulos de las reflexiones de los planos cristalinos (110), (101) y (211) correspondiente a la JCPDS 40-1290 del RuO₂.

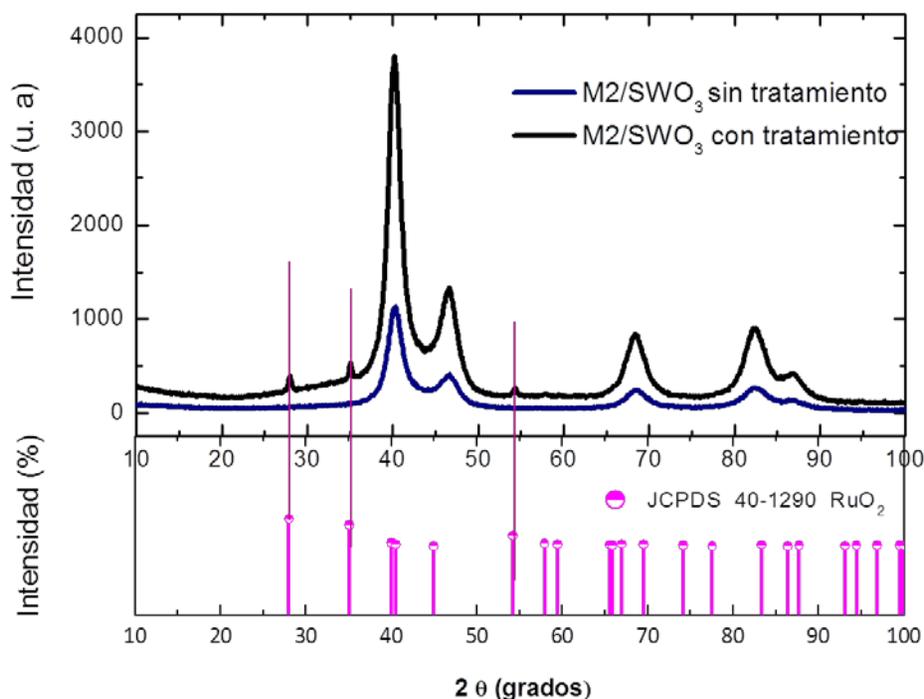


Figura 4.1.- Patrón de DRX de la muestra M2/SWO₃ antes y después de un tratamiento térmico a 200°C, y la tarjeta del patrón de difracción del RuO₂ [JCPDS 40-1290].

De acuerdo a los estudios llevados a cabo por Wang Jinmin *et al.*, (2009), describieron que en el proceso de síntesis del WO₃, usando como precursor al NaWO₄ (pH 7.9) y empleando el proceso hidrotérmico con NaCl como agente de nivelación, no se logró la obtención de los precipitados de WO₃. Para ello, optaron por variar el pH de la solución de NaWO₄ con HCl para la lograr la optención del precipitado de WO₃. Considerando la disolución del WO₃ en soluciones ácidas [Chhina H., et al., 2007] y los resultados reportados por Wang *et al.*, (2009), en este trabajo de investigación se decidió agregar durante el proceso de síntesis de M2/WO₃ una cierta

cantidad de HCl en la disolución de la sales al momento de incorporar el NaBH_4 ($\text{pH} > 7$). Al realizar los cambios mencionados, se puede observar en la Figura 4.2, los patrones DRX obtenidos de la síntesis del M2/WO_3 que son diferentes a los de la Figura 4.1. De los difractogramas obtenidos del M2/WO_3 con y sin tratamiento son idénticos. Se observaron picos de difracción que corresponden a los ángulos de las reflexiones de la JCPDS 20-1324 del WO_3 Ortorrómbico. Por lo que el contenido de HCl, hizo posible la no disolución del WO_3 . La comparación de la muestra M2-SWO_3 con relación a la M2/SWO_3 es presentado en la Figura 4.2. Se observó entre los dos difractogramas diferencias sólo en la intensidad de señal; siendo la del método de síntesis M2/SWO_3 más intensa que la M2-SWO_3 .

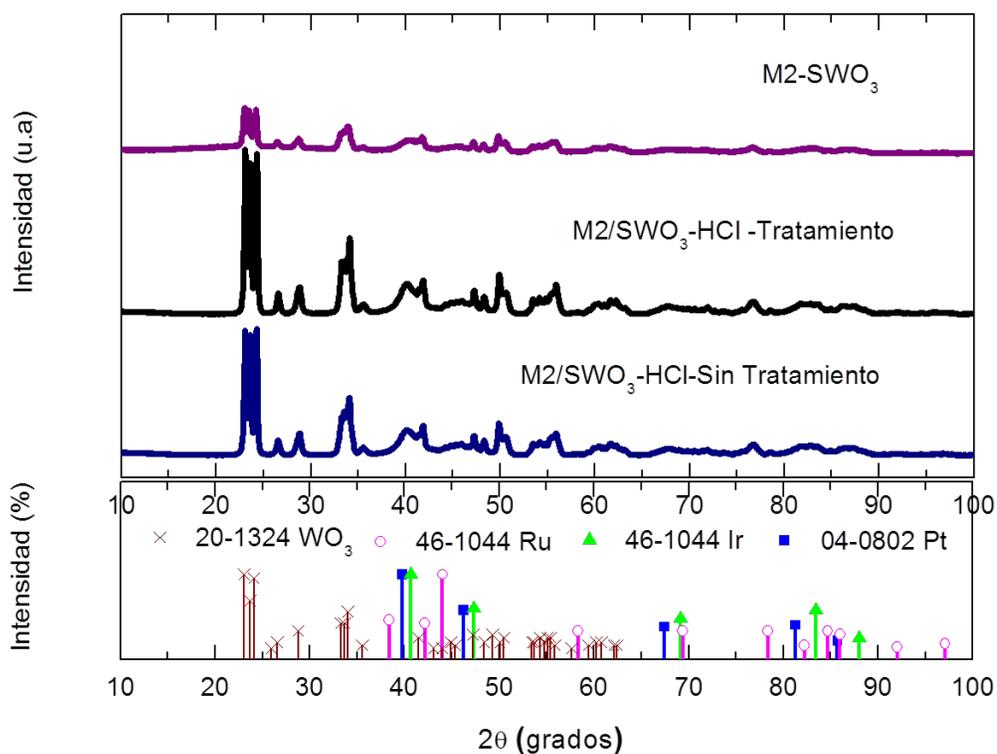


Figura 4.2.- Patrón de DRX de la muestra M2/SWO_3 antes y después de un tratamiento a 200°C y controlando el pH durante la preparación, así como el difractograma M2-SWO_3 y el patrón de difracción del WO_3 [JCPDS 20-1324], Ru [JCPDS -46-1044], Pt [JCPDS 04-0802], e Ir [JCPDS 46-1044].

En la Tabla 4.1 se presenta el análisis por EDS de los muestras M2/SWO₃. En ella se confirma la pérdida total de W sin agregar el HCl, en el caso contrario, se identifica al W y O con las proporciones deseadas. Algunos estudios, para mejorar la estabilidad del WO₃, han optado por incorporar al Ti en el marco del WO₃ [Raghuvveer V., y B. Viswanathan, 2005]. Sin embargo, estos estudios han sido enfocados en el empleo de celdas de Metanol y no hay estudios recientes para las celdas tipo PEM. Además, de que se utilizó HCl, para la no disolución del WO₃ propuesto por Wang *et al.*, (2009), donde su propósito de estudio fue la de evaluar las propiedades electrocrómicas.

Tabla 4.1.- Resultados del análisis químico por espectroscopia de energía dispersa de M2/SWO₃ sin y con la adición del HCl para controlar el pH.

Elemento	-		con HCl	
	% Peso	% Atómico	% Peso	% Atómico
O K	9.87	50.99	18.10	70.25
Ru L	27.28	22.3	9.13	5.61
Ir M	14.42	6.2	5.73	1.85
Pt M	48.43	20.51	18.00	5.73
W M	-	-	49.04	16.56
Total	100	100	100	100

En la Figura 4.3 se muestran las micrografías (60 kX) obtenidas de las muestras por electrones secundarios, donde la Figura 4.3 (a) corresponde a la muestra sintetizada M2/SWO₃ sin adicionar HCl y la Figura 4.3 (b) a la muestra M2-SWO₃. La presencia del WO₃ durante la síntesis con NaBH₄ con relación a la síntesis de M2, propició el cambio suficiente para la formación de nanoalambres atribuidos a una solución sólida del Pt-Ru ó Pt-Ru-Ir (Ver secciones 3.2.2 y 3.2.3). En la Figura 4.3 (b) se observa partículas muy circulares y grandes respecto a M2 y M2/SWO₃, donde es evidente la interacción del WO₃ con M2 comparado a la mezcla de WO₃ con M2.

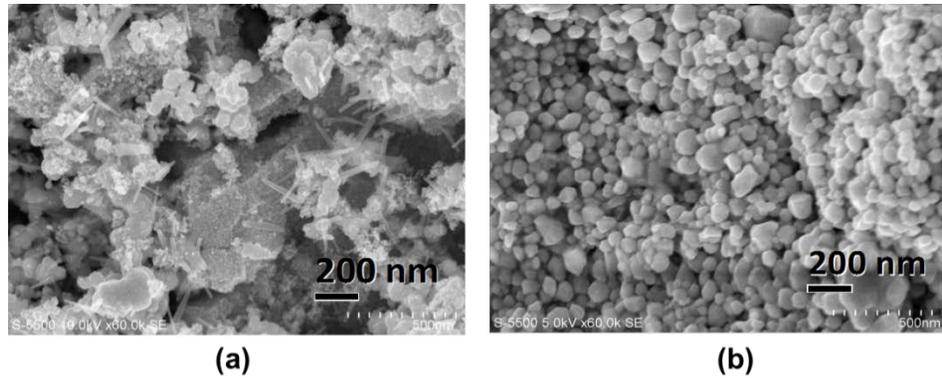


Figura. 4.3.-Micrografías de las muestras (a) M2/SWO₃ y (b) M2-SWO₃, por medio de electrones secundarios.

Shen Zhongroung, *et al.*, (2007), reportó que la polaridad de un solvente es importante para la formación de nanoalambres, por lo que describió que éstos, pueden ser obtenidos de sistemas de solución con MBE (Metil-butil- Tert-butil Ether) y benceno (pH 2.7). Así como, un exceso en la relación molar de NaBH₄ (6X y 8X) durante la síntesis es propicio de formar nanoalambres.

En la Figura 4.4 se muestran las micrografías (50 kX) obtenidas por electrones retrodispersados. La Figura 4.4 (a) corresponde a la muestra M2-SWO₃, la Figura 4.4 (b) a M2/SWO₃ y la Figura 4.4 (c) a M2/SWO₃ con la adición del HCl. Se puede observar que las tres micrografías de la Figura 4.4 son muy diferentes entre sí. La morfología observada en la muestra M2-WO₃ es igual a la obtenida en la Figura 4.3 (b), donde se visualiza por su forma predominantemente, la morfología del WO₃. Sin embargo, en la micrografía de la Figura 4.4 (c) los contrastes y formas se ven mezclados con relación a las muestras M2/SWO₃ y M2-WO₃.

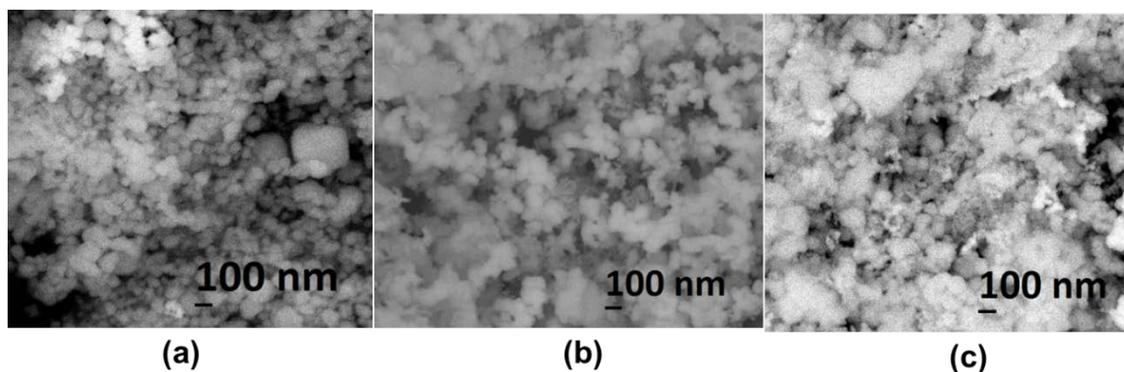


Figura 4.4.- Micrografías de las muestras (a) M2-SWO₃, (b) M2/WO₃ y (c) M2/WO₃ con HCl, a 50 kX con electrones retrodispersados.

4.3. Pt_xRu_yIr_z/vulcan

Con anterioridad se identificaron los picos DRX de la muestra M2, donde se identificaron los índices de Miller (111), (200), (220), (311) y (222) que tienen coincidencia con los planos cristalinos de la JCPDS 01-071-9289 del IrPt. En la Figura 4.5 se presentan los patrones DRX de las muestras M2/SVulcan y M2-SVulcan. Se pudo observar que al soportar al M2, seguido de un tratamiento térmico a 200^oC, surgen picos de difracción correspondientes a las reflexiones de los ángulos de la JCPDS 40-1290 del RuO₂. Por otro lado, sólo se presentaron cambios en la intensidad de los picos en la muestra M2/SVulcan con relación a M2/SVulcan sin tratamiento y a M2-SVulcan debido a la interacción de la muestra con el soporte.

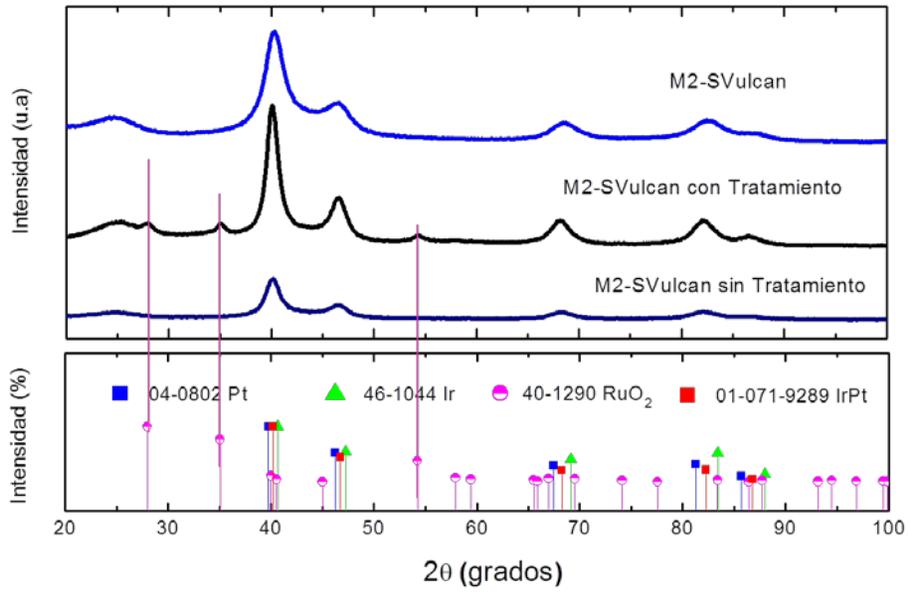


Figura 4.5.- Patrón de DRX de la muestra M2 con Vulcan y las tarjetas de DRX del Pt [JCPDS 04-0802], Ir [JCPDS 46-1044], RuO₂ [JCPDS 40-1290] y IrPt [01-071-9289].

En la Figura 4.6 se muestran las imágenes obtenidas por medio de electrones secundarios (120 kX), donde la Figura 4.6 (a) corresponde a la muestra M2/Vulcan y la Figura 4.6 (b) a la mezcla M2-SVulcan. En ambas micrografías predomina la forma ovalada, que por sus características son atribuidas a las partículas del Vulcan, sin embargo, se puede ver en la Figura 4.6 (a) la presencia de nanoalambres similares a los que se presentó en la muestra M1 (ver Figura 3.4).

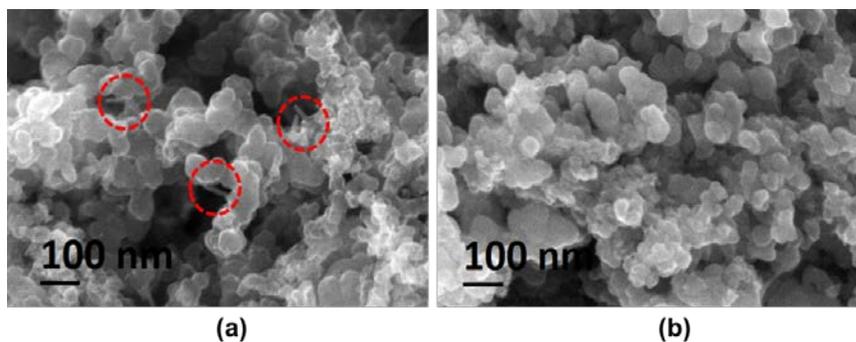


Figura. 4.6.- Micrografías obtenidas por medio de electrones secundarios de las muestras (a) M2/SVulcan y (b) M2-SVulcan.

En la Figura 4.7, se muestran las micrografías obtenidas por electrones retrodispersados. Se observó una mejor dispersión del electrocatalizador/soporte en la mezcla que en la síntesis. Se observa tres contrastes, el menos intenso, gris, corresponde al Vulcan distribuido en la muestra y los otros dos a los discutidos en secciones anteriores del $Pt_xRu_yIr_z$ sin soportar. La formación de cúmulos con el método de preparación hizo imposible obtener una buena dispersión (Figura 4.7 (a)).

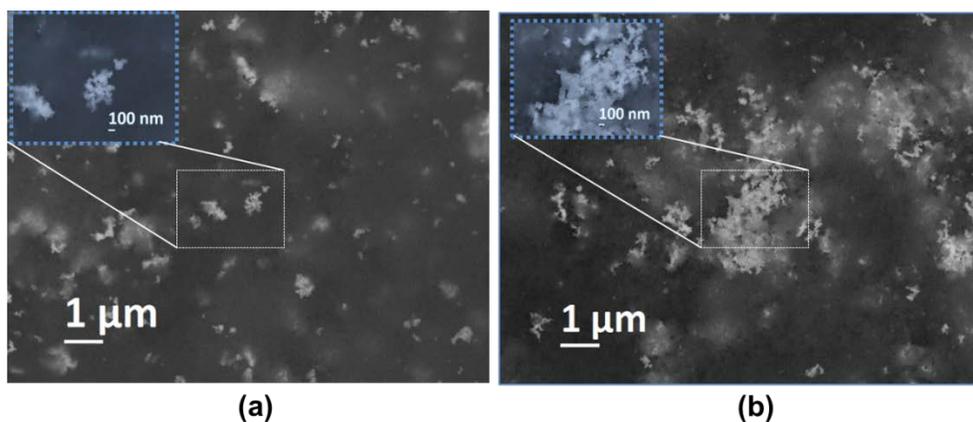


Figura 4.7.-Micrografías obtenidas por electrones retrodispersados de las muestras (a) M2-SVulcan y (b) M2/Vulcan.

Del análisis de EDS efectuado en algunas zonas de la micrografía de la Figura 4.7 (b), se encontró más del 70% en peso del contenido de Vulcan. En la Tabla 4.2 se muestra un promedio de los valores obtenidos analizadas por EDS en la muestra M2/SVulcan.

Tabla 4.2.- Resultados del análisis químico por espectroscopia de energía dispersa de la muestra M2/SVulcan preparado por reducción química.

Elemento	% Peso	%Atómico
C K	85.365	95.385
O K	4.305	3.655
Ru L	3.11	0.435
Ir M	0.63	0.045
Pt M	6.595	0.485
Total	100.00	100.00

Con el Microscopio electrónico de transmisión de emisión de campo JEOL modelo JEM-2200FS se analizaron diferentes zonas de la muestra M2/SVulcan sintetizado. En la Figura 4.8 se muestran algunas de las micrografías obtenidas (800, 1000 y 5000 kX, respectivamente). En la Figura 4.8 (a) se identifica la formación de nanoalambres con un ancho aproximado de 10 nm y un largo no mayor a 35 nm. Por medio de EDS se identificó que los nanoalambres están compuestos por los elementos de Ru, Ir y Pt, con un % atómico de 91.41, 7.79 y 0.8, respectivamente. En la Figura 4.8 (b), se observa partículas dispersas, dónde por EDS se identificó a los tres elementos de Ru, Ir y Pt con un % atómico de 46.33, 28.32 y 25.35 respectivamente. Por lo que respecta a la micrografía de la Figura 4.8 (c) no se encontró el Pt en su contenido, sólo Ir y Ru.

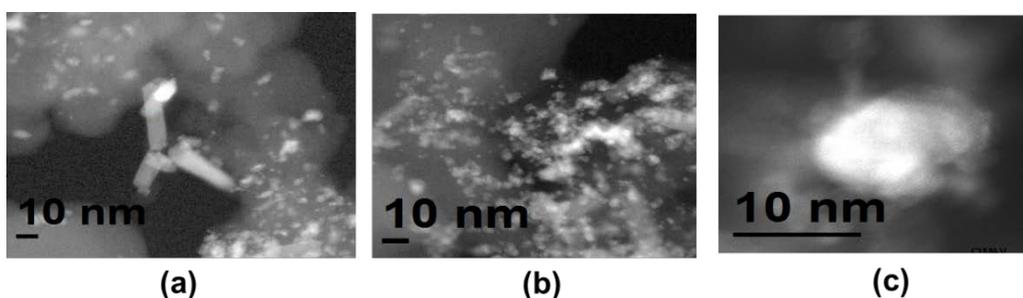


Figura 4.8.- Micrografías de la muestra M2/SVulcan.obtenidas con el Microscopio JEOL modelo JEM-2200FS

4.4 Técnicas electroquímicas

En la Figura 4.9 se muestran las curvas de voltamperometría cíclica obtenidas a $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en un intervalo de potencial de 0 a 1.4 V/ENH. Se puede observar que la voltamperometría cíclica obtenida de la muestra M2/SWO₃ preparada con HCl, no es favorable hacia las reacciones de interés, debido a la baja corriente obtenida, además, de los picos no existentes característicos de la REO y RRO. Por otro lado, el voltamperograma cíclico de la muestra M2/SVulcan tiene comportamiento electroquímico similar al voltamperograma obtenido de M2 sin soportar (ver Figura 3.26), favoreciendo la REO antes de 1.4 V/ENH y la RRO a 0.8 V/ENH.

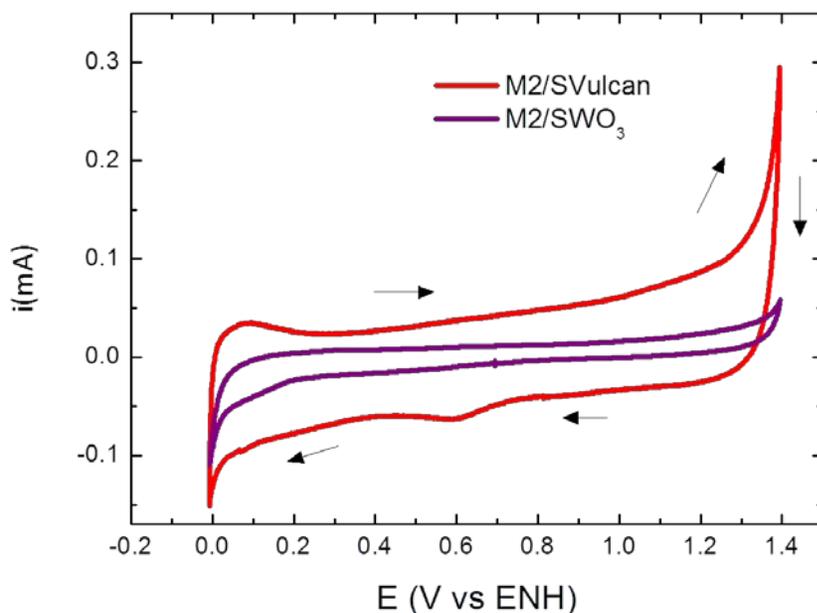


Figura 4.9.- Voltamperometrías cíclicas de M2/SWO₃ (utilizando HCl) y M2/SVulcan a una velocidad de barrido de 10 mV/s en 0.5 M de H₂SO₄.

De acuerdo a la secuencia de pruebas en los intervalos de potenciales hacia la RRO seguido de la REO, en la Figura 4.10 se muestran las curvas de polarización obtenidas de las muestras M2/SVulcan y M2/SWO₃ preparada con HCl. Se recuerda, que la denominación A, corresponde a la primera secuencia RRO seguida de la REO, B y C, la segunda y tercera repetición respectivamente. Se observó que M2/SVulcan en la curva con denominación C, tiene un aumento en la corriente muy significativa con relación a la curva A y a la curva B. Se obtuvo un valor de 5.56 mA a 1.6 V/ENH, dónde M2/SVulcan ha sido expuesto tres veces en los intervalos de los potenciales de la RRO y dos veces en los de la REO. Por otro lado, se distinguió en las curvas B y C de M2/SVulcan (Figura 4.10 (b)) un desplazamiento positivo de 0.1 V/ENH en el intervalo de potencial de la RRO, indicativo del favorecimiento de M2/SVulcan hacia la RRO. Este cambio de potencial ha sido observado repetidas veces en el electrocatalizador sin soportar (M2), dónde se ha adjudicado el cambio a la disolución del rutenio (Ver capítulo III, sección 3.2.5 y 3.3.5). Con lo que

respeto a M2/SWO₃, manifestó ser un electrocatalizador/Soporte menos favorable en los intervalos de potenciales hacia la REO y la RRO en comparación a M2/SVulcan. En la Tabla 4.3 se muestran los valores obtenidos de las curvas con respecto a la corriente a 1.6 V y la corriente a 0.5 V/ENH, así como los OCP obtenidos del electrocatalizador soportado.

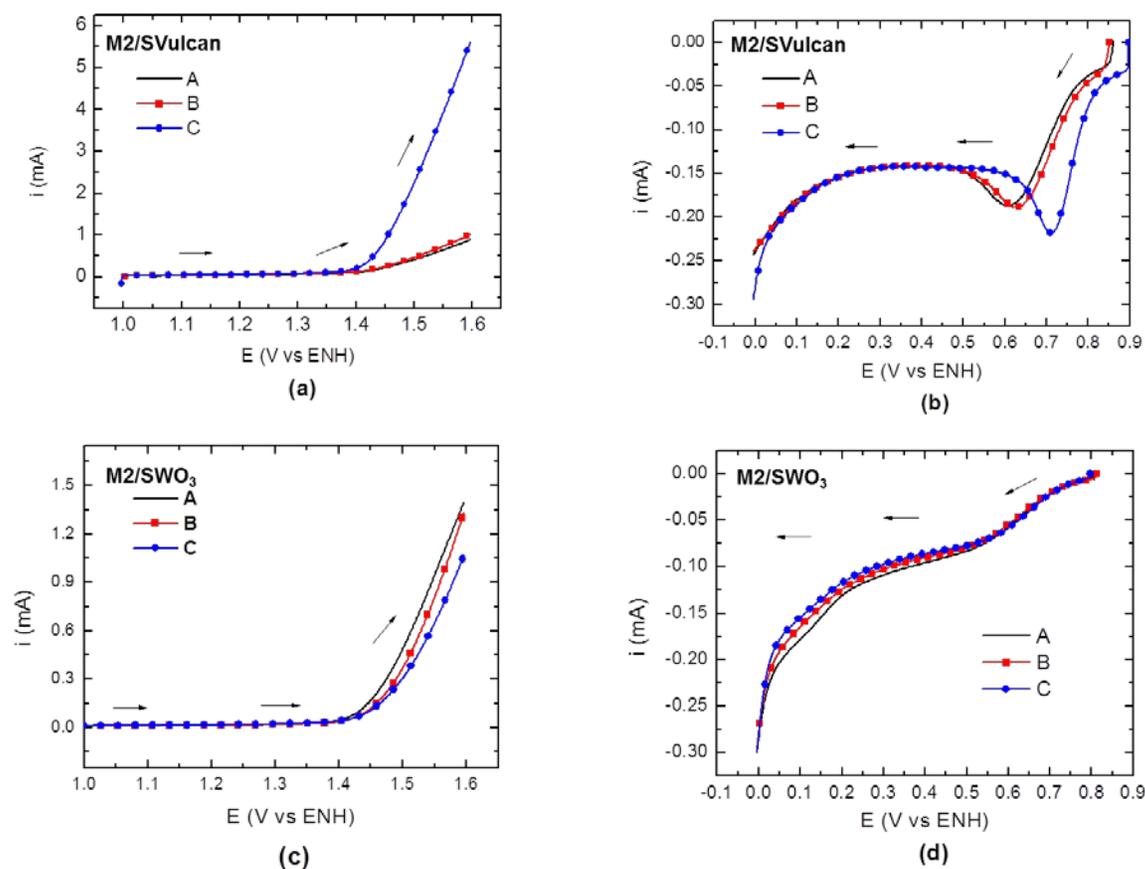


Figura 4.10.- Voltamperogramas lineales de las muestras M2/SVulcan y M2/SWO₃ en los intervalos de potenciales hacia (a), (b) la REO y (b), (d) la RRO. Las pruebas se realizaron en una secuencia de RRO seguido de la REO en medio ácido de 0.5M de H₂SO₄ a 5 mVs⁻¹, donde A es la primera secuencia, B segunda secuencia y C tercera secuencia.

Tabla 4.3.- Resultados de los electrodos en un medio de H₂SO₄ a 0.5 M, en una secuencia de primero la RRO seguido de la REO, donde A es la primera secuencia, B segunda secuencia y C tercera secuencia

Intervalo de potencial (V/ENH)	Muestra	Potencial a circuito abierto			Corriente obtenida (mA/mg) a 0.5 V vs ENH		
		A	B	C	A	B	C
OCP a 0	M2/SVulcan	0.86	0.85	0.9	-0.15	-0.15	-0.15
	M2/SWO ₃	0.8	0.81	0.8	-0.8	-0.8	-0.8
		Potencial a circuito abierto			Corriente obtenida (mA/mg) a 1.6 V vs ENH		
OCP a 1.6	M2/SVulcan	1	1	1	0.82	0.99	5.56
	M2/SWO ₃	0.9	0.95	0.85	1.39	1.31	1.07

En la Figura 4.11 se muestran los voltamperogramas cíclicos obtenidos al emplear sólo el intervalo de potencial hacia la REO (OCP a 1.6 V/ENH), donde la Figura 4.11 (a) corresponde a los voltamperogramas obtenidos a 300 ciclos de la muestra M2/SVulcan y la Figura 4.11 (b) a los 300 ciclos obtenidos de M2/SWO₃. Se observó un decaimiento gradual de la corriente a 1.6 V conforme al aumento de los ciclos en ambos voltamperogramas de las muestras M2/SWO₃ y M2/SVulcan; éste cambio puede ser debido a la degradación del material electrocatalizador/Soporte en los intervalos de potenciales aplicados. Ambos materiales favorecen la REO en 1.4 V, sin embargo, se obtuvo alrededor de 4 mA, un valor por debajo con relación a M2 sin soportar (ver Figura 3. 29).

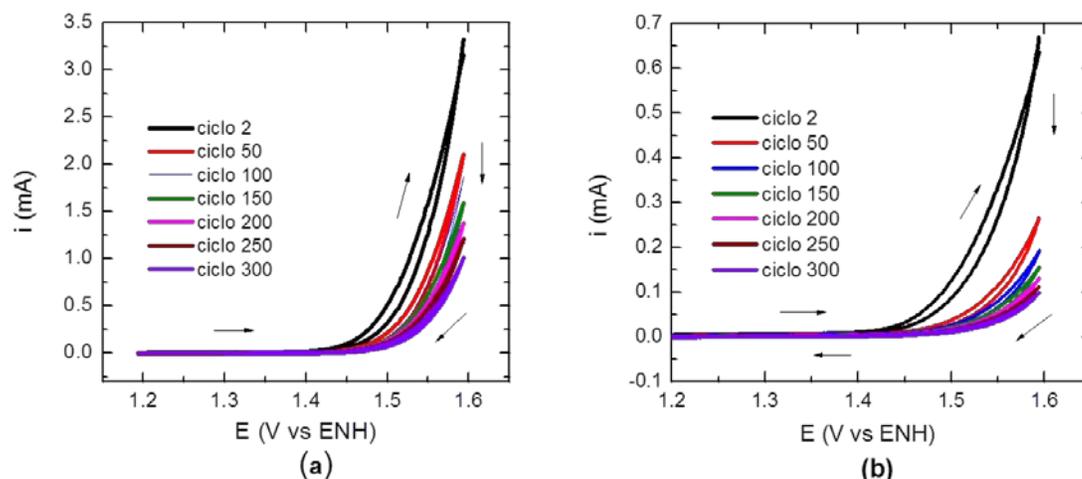


Fig. 4.11.- Voltamperogramas del (a) M2/SVulcan y del (b) M2/WO₃ a varios ciclos en 0.5 M de H₂SO₄ en el intervalo de potencial para la REO.

La actividad y estabilidad electrocatalítica, así como, la interacción sinérgica del electrocatalizador y soporte, es lo que se busca para mejorar el desempeño electrocatalítico en las celdas. Otra contribución al desempeño, es la distribución uniforme del electrocatalizador sobre el soporte [Wang Yan Jie, *et al.*, 2011]. Con el método de reducción química en las condiciones utilizadas, no se logró una distribución uniforme del electrocatalizador sobre el soporte, especialmente con el WO₃. A pesar de que se logró soportar a M2 con WO₃, queda la posibilidad de la disolución por la interacción del H₂SO₄ en las pruebas electroquímicas.

En la Figura 4.12 se muestran los voltamperogramas cíclicos obtenidos en el intervalo de potencial de OCP hasta 0 V para la RRO, dónde la Figura 4.12 (a) corresponde a la muestra M2/SVulcan y la Figura 4.12 (b) a M2/SWO₃ a 200 ciclos. Se observó en la Figura 4.12 (a) un comportamiento electroquímico nulo hacia la RRO en el segundo voltamperograma de M2/SVulcan, sin embargo, a partir del ciclo 50, se ve favorecida, mostrándose el pico característico de la RRO en los potenciales de 0.9 a 0.6 V/ENH. En el voltamperograma de M2/SVulcan a partir de su ciclo 50, se asemeja, no en su totalidad al voltamperograma del platino por la presencia de

picos en los potenciales de adsorción y desorción del hidrógeno desde 0 a 0.2 V/ENH. Estos cambios se han referenciado en secciones anteriores a la disolución del rutenio en M2 [Kötz, R., & Stucki, S., 1984 y 1985; Song S., *et al.*, 2008]. Se observó en los voltamperogramas cíclicos de la Figura 4.12 (b) que la RRO no es favorable en el M2/SWO₃, mostrando una degradación del electrocatalizador/soprote conforme al incremento de ciclos y disminución del ancho de los voltamperogramas.

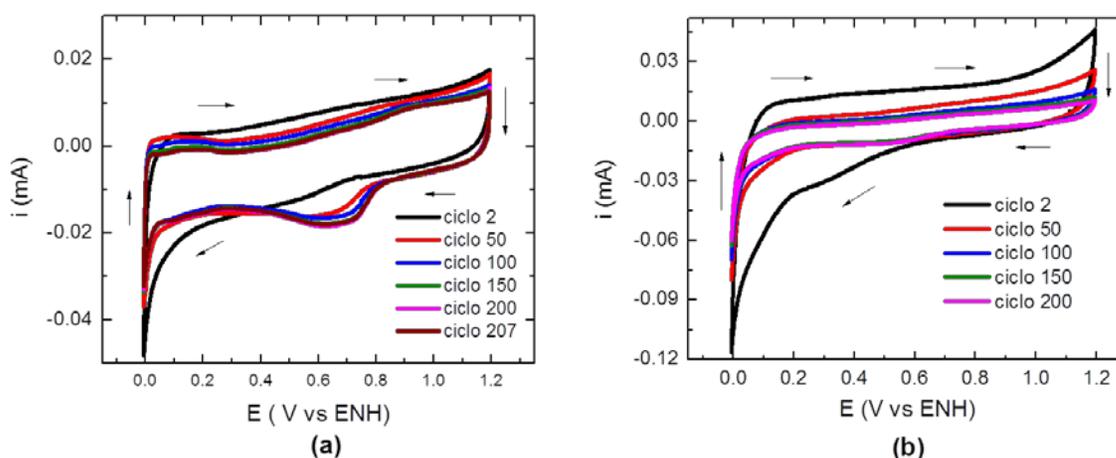


Fig. 4.12.- Voltamperogramas del M2/SVulcan y del (b) M2/SWO₃ a varios ciclos en 0.5 M de H₂SO₄ en el intervalo de potencial para la RRO.

En la Figura 4.13 se muestran las curvas de potencial-corriente obtenidas a diferentes rpm en el intervalo para la RRO. En la Figura 4.13 (a) se muestran los voltamperogramas lineales obtenidas de la muestra M2/SVulcan y en la Figura 4.13 (b) las obtenidas de M2/SWO₃. El OCP para cada sistema fue de 0.9 V/ENH y 0.8 V/ENH respectivamente, presentando un sobrepotencial respecto al potencial reversible (1.226 V/ENH) de 0.326 y 0.426 V para el M2/SVulcan y M2/SWO₃, respectivamente. En la Figura 4.13 (a) se observó que a bajos sobrepotenciales entre 0.7 y 0.8 V/ENH (región III), se encuentra presente el proceso controlado por la transferencia de electrones y entre los potenciales de 0.35 a 0.2 V/ENH por la zona difusional (región I). Se muestra en la Figura 4.13 (a) que las curvas corriente-potencial están controladas por el transporte de masa, debido a la proporcionalidad con la velocidad de rotación en los potenciales de 0.7 a 0.35 V/ENH (región II). En

la Figura 4.13 (b) se observó que las curvas corriente -potencial tienen un control cinético y mixto en todo el rango de potencial impuesto, así mismo, se obtuvo un incremento en la corriente hasta un límite de rpm, donde son sobrepuestas las curvas con relación a las rpm. La ausencia de una meseta horizontal en las curvas de M2/SWO₃ indica que aunque el proceso esté controlado por el transporte de oxígeno a la superficie del electrodo vía difusión, la transferencia electrónica es la que controla el proceso [Ezeta Mejía Araceli, 2012].

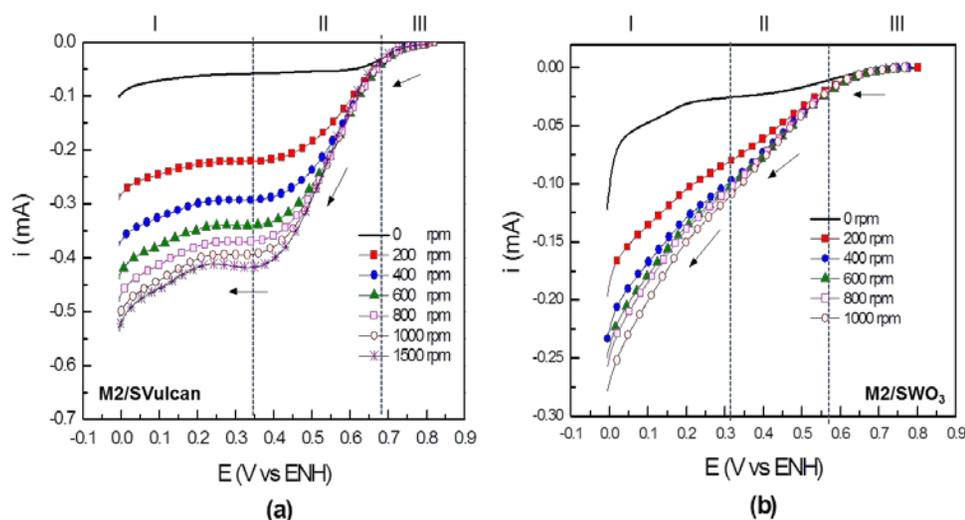


Figura 4.13.- Curvas de potencial-corriente de las muestras (a) M2/SVulcan y (b) M2/SWO₃ en el intervalo de potencial para la RRO en 0.5 M de H₂SO₄, y a una velocidad de barrido de 5 mV·s⁻¹ con el EDR.

Debido a que el sistema de M2/SWO₃ no presentó curvas de polarización en sus tres zonas definidas, no fue posible realizar el ajuste por transporte de masa y por tanto calcular los parámetros cinéticos que permiten determinar si el material es un buen electrocatalizador. Se determinó para el M2/SVulcan una pendiente de (-) 127 mV·dec⁻¹, un coeficiente de transferencia de 0.5 e intercambio de corriente de 1.91E-06 mA, estos obtenidos en la condición 1 experimental, sin haber sido sometida la muestra a altos potenciales para la REO (ver capítulo II). Los valores obtenidos de M2/SVulcan con relación a M2 sin soporte, mostró disminución en la actividad electrocatalítica.

En la Figura 4.14 se muestran las curvas de polarización obtenidas del sistema URFC, en modo FC y Electrolizador, donde las muestras M2/SVulcan, M2-SVulcan, M2-SWO₃ y M2-SWO₃ fueron evaluadas como electrodos de oxígeno en un ensamble membrana electrodo. El uso de M2-SVulcan como electrodo de oxígeno y M2/SVulcan son las más favorecidas para llevar a cabo ambas reacciones con relación a M2-SWO₃ y M2-SWO₃. La muestra M2-SVulcan en el modo de FC obtuvo mayor densidad de corriente en comparación de M2/SVulcan. La diferencia entre M2/SVulcan (obtenida por síntesis) y M2-SVulcan (mezcla física de M2 con Vulcan), en esta última se obtuvo una mejor dispersión del electrocatalizador sobre el soporte, por lo que, se ve favorecida hacia la RRO en el modo FC.

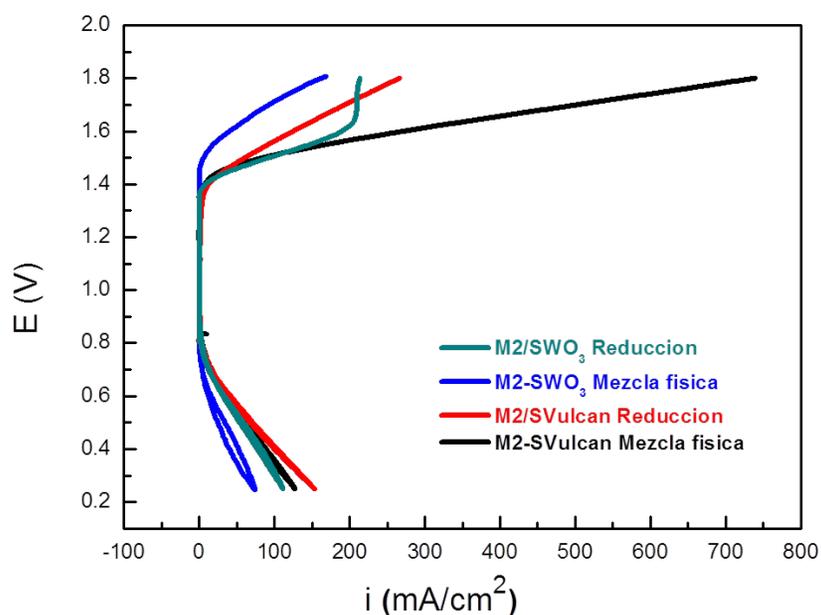


Figura 4.14.- Curvas de potencial-corriente de la muestras M2/SVulcan, M2/SWO₃, así como las mezclas físicas M2-SWO₃ y M2-SVulcan, en un electrolizador tipo PEM con $T_{\text{celda}}=T_{\text{agua}}=80^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{O}_2}=30$ psi, flujo ≈ 5 ml H₂O/min; y en una PEMFC con $T_{\text{celda}}=T_{\text{gases}}=80^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{O}_2}=30$ psi, flujo O₂/H₂=100/50 ml/min.

V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones generales

Con el método de reducción química utilizando al NaBH_4 como agente reductor, fue posible sintetizar al platino, iridio y rutenio. Del análisis de mezclar los materiales de Pt, Ru e Ir, en las mismas proporciones en contenido que M1, y sintetizar al material binario M6 sin el Ru, se pudo observar por DRX, que los picos de difracción de M1 y M6 coinciden con los ángulos de las reflexiones de los planos cristalinos (111), (200), (220), (311) y (222) representativos de la JCPDS04-0802 del platino. Los picos de DRX de M1, mostraron un desplazamiento con relación a la tarjeta del platino y disminución en la intensidad de señal con respecto a M6 y a la mezcla Mm. Se consideró que el cambio en la intensidad de señal y desplazamiento de los picos de DRX con respecto a la tarjeta del platino es por la interacción del Ru e Ir en la red cristalina del platino. De acuerdo al análisis por EDS, se demostró el contenido de los tres metales en la síntesis de M1.

La morfología del material trimetálico M1 está conformada por partículas muy aglomeradas entre sí, con apariencia de cúmulos en la totalidad de la muestra, además de algunas partículas segregadas y nanoalambres. En las zonas segregadas fueron identificadas las fases de las JCPDS 01-071-9300 del IrRu, JCPDS 03-065-5982 del $\text{Ir}_{0.44}\text{Ru}_{0.56}$ y la JCPDS 06-0663 del Ru. Las zonas no identificadas del material trimetálico pueden ser atribuidas a la posible formación de soluciones sólidas de Pt-Ru ó Pt-Ru-Ir. También se fue identificado en algunas otras zonas de la muestra la cercanía con las fases JCPDS 01-071-9289 del IrPt, JCPDS 04-0802 del Pt, por lo que el incremento de los ángulos de reflexión en DRX, se debe a la adición del Ru ó Ir en la fase del platino. La muestra M1 es un material policristalino por presentar un patrón de difracción de electrones en forma de anillos, los cuales fueron obtenidos por TEM, donde en la indexación de

estos, se identificó a los índices de Miller (111) (200) y (220) de la JCPDS 06-0598 del Ir y a los índices de Miller (420) en las fases de Pt y PtIr, JCPDS 04-0802 y JCPDS 01-071-9289, respectivamente, indicativo de la sustitución de algunos átomos de platino por el iridio. El tamaño de partícula estimado para M6 y M1 fue de 5 a 10 nm empleando el método de síntesis.

La unión del Pt con Ir para formar el material bimetalico M6, resultó de obtener en sus voltamperogramas, un incremento en la corriente a partir de 1,4 V y una disminución de la misma en los intervalos de potenciales para la RRO con relación al voltamperograma del Pt solo. Al contemplar el Ru en el material trimetalico, M1, se observó un incremento gradual en la corriente a 1,4 V y un desplazamiento negativo en el intervalo de potencial para la RRO de 100 mV, así como la inhibición de los picos de adsorción/desorción del hidrógeno con relación al voltamperograma de M6. Por lo que M1 favorece más la REO en desventaja con la RRO que es mejor en M1.

En la secuencia de cambios en los intervalos de potenciales para la RRO y la REO con la técnica LSV, M1 obtuvo en sus voltamperogramas lineales, después de llevar a cabo el intervalo para la REO, el mismo potencial de inicio de la RRO que M6. Por lo que, al emplear la técnica de CV, se obtuvo la misma observación atribuido a la disolución del rutenio. El análisis de Ru con CV, corroboró su inestabilidad por el método de preparación. A pesar de que el Ru, es unido en combinación con el Pt e Ir, como M1, resultó en desventaja en comparación de M6 para la RRO y REO.

Al variar la composición de Ir y Pt en $Pt_xRu_yIr_z$, es evidente que a mayor contenido de iridio se favorece la REO y a mayor contenido de platino la RRO. En las cinco composiciones M1, M2, M3, M4 y M5, se observó en los voltamperogramas un decaimiento gradual de los picos de adsorción y desorción del hidrógeno; del cual, es característico con un alto contenido de rutenio, así como, la relación de la fuerte interacción del electrocatalizador con el hidrógeno. Se observó

que los anchos de los voltamperogramas son disminuidos, después de someter varias veces las muestras en los intervalos de potenciales para la REO, donde M5 y M4, cambiaron la forma del voltamperogram obteniendo singularidad al voltamperograma del Ir solo. Mientras que, M1 y M2 mostraron la inhibición de la corrosión del Rutenio.

En todas las composiciones se determinó a través de las curvas de polarización, las tres regiones características asociadas al control cinético, mixto y difusional en las diferentes rpm. Por lo que, fue posible la corrección de la corriente regida por el transporte de masa y con ello calcular los parámetros cinéticos. Se obtuvo una pendiente de (-) 65 mV/dec y un coeficiente de transferencia de 1 en la repetición de la prueba EDR en M2, donde se vio favorecida la RRO. Se consideró esta composición como la más adecuada para aplicar en un sistema URFC-PEM. De acuerdo a la secuencia de pruebas aplicando los intervalos de potenciales hacia la RRO seguido de los de la REO, M5 ha sido el material menos recomendable para este tipo de aplicaciones debido a su comportamiento electroquímico hacia los intervalos de potencial.

De la caracterización físicoquímica entre las cinco muestras, se encontró que los patrones DRX de M1, M2 y M3 tienen un desplazamiento en los ángulos de las reflexiones de los planos cristalinos (111), (200), (220), (311) y (222) con relación a la JCPDS 04-0802 del Pt y a la JCPDS 06-0598 del Ir. El desplazamiento de los patrones de DRX es debido a la contracción de la red cristalina del Pt por la sustitución de algunos átomos de Ir y/o Ru. Mientras que en las composiciones de M4 y M5, con mayor contenido de iridio y poco platino, se observó la desaparición de los índices de Miller (111), (200) y (222). En los picos de DRX obtenidos de M4, se observó la cercanía a las JCPDS 46-1044 del Ir, JCPDS 01-071-9301 del $\text{Ir}_{0.62}\text{Ru}_{0.38}$ y la JCPDS 01-088-2333 del Ru acatando la no coincidencia en fases con un 60 % en contenido de rutenio. Se confirma que sólo un porcentaje de rutenio es unido en solución con el platino y el iridio. Por lo que, en la composición M5 existe un alto porcentaje de rutenio solo, que imposibilita corroborar por DRX la existencia de una solución sólida binaria y/o ternaria. Por EDS, se demuestra que durante el

método de síntesis no hay pérdida de material, ya que se encontró a los tres elementos Pt, Ru e Ir en $Pt_xRu_yIr_z$. Se observó mediante SEM, que la morfología en las cinco muestras está compuesta de partículas muy aglomeradas y otras menos aglomeradas, existiendo mayor homogeneidad entre ellas en las composiciones intermedias. De los resultados obtenidos por EDS-HRTEM en M2, se pudo identificar que las zonas más aglomeradas están constituidas por los elementos de Pt, Ru e Ir; y las zonas menos aglomeradas por el Ir y Ru.

Teniendo en cuenta un análisis estructural, composicional y electroquímico, se puede concluir que M2 es la composición que mejor favorece la RRO y REO, debido a la homogeneidad en su morfología, entre ellas la de una solución sólida y/o mezcla de fases entre los tres metales, a comparación del M1, M3, M4 y M5, donde una gran porción de rutenio se encuentra solo.

Acorde con la aplicación de los electrocatalizadores $Pt_xRu_yIr_z$ en un ensamble membrana electrodo, es de destacar que M1, M2, M3, y M4 pueden ser empleados en un sistema URFC sin problema alguno; mantienen el mismo comportamiento electrocatalítico en ambos sistemas: celda convencional de tres electrodos y aplicación directa en una FC-Electrolizador PEM. Las muestras M1 y M2 obtuvieron mejores resultados electroquímicos para la RRO y REO. El buen desempeño de M1 y M2 es atribuido a la prevalencia de la fase estructural del platino fcc, sustituyendo algunos átomos de éste por átomos de iridio y rutenio. Sin embargo, en las pruebas FC-Electrolizador, sólo se realizaron 3 repeticiones en las pruebas, con las cuales no se puede corroborar la estabilidad de las muestras.

Se estimó para M2 un área superficial específica por BET de $17.405 \text{ m}^2/\text{g}$ y de $0.35 \text{ m}^2/\text{g}$ el área electroquímica por EDR; valores muy por debajo de lo deseado. Los materiales que son empleados para los sistemas PEM, suelen usar el Vulcan XC-72R como soporte del material electrocatalítico (por su área superficial específica $> 100 \text{ m}^2/\text{g}$); a mayor área, mayor actividad

electroquímica. Sin embargo, contribuye a la degradación del electrocatalizador al producir CO_2 y por tanto disminuye el rendimiento de la celda PEM. El WO_3 ha sido explorado como material de soporte potencial (no-carbón) en celdas de metanol. Por otro lado, se ha considerado al WO_3 un soporte térmicamente más estable en comparación al Vulcan XC-72R, sin embargo, se ha descartado su uso por la disolución en ambientes ácidos, en especial en el uso en celdas tipo PEM. Se propuso preparar al electrocatalizador con WO_3 y Vulcan utilizando el método de reducción, así como la mezcla usando las cantidades en peso de 30 % electrocatalizador y 70 % soporte, obteniendo las muestras M2/S WO_3 , M2/SVulcan, M2-SVulcan, M2-S WO_3 , respectivamente. De los resultados obtenidos en la evaluación de las muestras en la celda convencional de tres electrodos y en la evaluación directa de una URFC-PEM, se obtuvo el favorecimiento electroquímico para la RRO y REO en la muestra M2-SVulcan. Por otro lado, durante el análisis con CV en el intervalo de potencial para la RRO, se observó que M2/SVulcan mantiene las mismas características de M2 sin soportar, entre ellas: un cambio en el potencial de inicio de la RRO, al someter el material al intervalo de la REO, debido a la disolución del rutenio. Utilizando al WO_3 como soporte, no favorece la actividad electroquímica hacia la RRO. A pesar de que se logró soportar a M2 con WO_3 por el método de reducción utilizando al NaBH_4 como agente reductor y HCl para el control de pH de WO_3 , queda la posibilidad de la disolución del WO_3 por la interacción del medio ácido durante su evaluación.

De los patrones de DRX obtenidos de M2/SVulcan y M2/S WO_3 , se identificaron tres picos de difracción en los ángulos de las reflexiones de los planos cristalinos (110), (101) y (211) de la JCPDS 40-1290 del RuO_2 . Por medio de la indexación de M2 a través de HRTEM, se identificó la posible formación durante la síntesis del RuO_2 (ver Anexo B, Tabla B.3). También se fue observado la formación de nanoalambres con un ancho aproximado de 10 nm y un largo no mayor a 35 nm, con más abundancia al utilizar al WO_3 controlando el pH; esto atribuido a la formación de una solución sólida del Pt-Ru-Ir. La formación de cúmulos con el método de preparación hizo imposible

obtener una buena dispersión del electrocatalizador con el soporte, que hace que disminuya la actividad electrocatalítica, además de la obtención de varias fases como el Ir-Ru, Pt-Ru-Ir y RuO₂.

El exceso molar de NaBH₄ hace posible la formación de nanoalambres de Pt-Ru-Ir, sin embargo, no uniforme en la muestra. La formación de nanoalambres de Pt-Ru ha sido promovido recientemente en el empleo de celdas de metanol como un tema emocionante como un nuevo paradigma para la electrocatálisis [Li Bing, *et al.*, 2012]. Del cual en nuestra búsqueda de un material ternario Pt-Ru-Ir se formó ésta estructura. No se ha reportado la formación de nanoalambres de Pt-Ru-Ir como electrocatalizador para las celdas tipo PEM. En la sección que le sigue se dan algunas recomendaciones para la mejora del Pt-Ru-Ir de acuerdo a los resultados obtenidos en la investigación de este proyecto.

5.2 Recomendaciones y trabajo a futuro

- ▶ Se recomienda variar la composición del Ru en el material trimetálico Pt_xRu_yIr_z, con el objetivo de que el Ru sea unido en todo su contenido al Pt y/o Ir.
- ▶ De acuerdo algunas investigaciones en el uso de NaBH₄, se recomienda un sistema de solución del tipo MTBE (Éter Terc-butil Metil por sus siglas en inglés) para obtener una estructura uniforme en toda la muestra durante el proceso de síntesis del Pt_xRu_yIr_z.
- ▶ Obtener al material trimetálico Pt_xRu_yIr_z en la forma de nanoalambre y evaluar las características electroquímicas.
- ▶ Evaluar al soporte sin el material electrocatalítico en los intervalos de potenciales para la reacción de reducción y evolución del oxígeno.

- ▶ Realizar una serie de pruebas en la preparación de la tinta de los materiales, es decir, analizar los disolventes adecuados (agua, alcohol, Nafion en solución) para su depósito sobre el sustrato (membrana o carbón vítreo).
- ▶ Para la evaluación de los materiales electrocatalíticos en una URFC PEM, es necesario considerar la selección adecuada del difusor; ya que, debe distribuir uniformemente los reactivos y el de eliminar los productos de la zona de reacciones que después son inversas (RRO-REO)
- ▶ Homogenizar y disminuir la cantidad del material electrocatalítico depositado sobre la membrana para su aplicación en una URFC-PEM.
- ▶ Diseñar y construir platos colectores adecuados para una celda URFC-PEM.

PUBLICACIONES

- ▶ "Evaluation of Pt-Ru-Ir as Bifunctional Electrocatalysts for the Oxygen Electrode in a Unitized Regenerative Fuel Cell. Int. J. Electrochem. Sci., 7 (2012) 3601 - 3609
- ▶ "Unsupported Pt_xRu_yIr_z and Pt_xIr_y as Bi-functional Catalyst for Oxygen Reduction and Oxygen Evolution Reactions in Acid Media, for Unitized Regenerative Fuel Cell". Int. J. Electrochem. Sci., 8 (2013) 12692-12706.
- ▶ Effect of Pt_x-Ru_y-Ir_z electrocatalyst composition for the oxygen electrode in a Unitized Regenerative Fuel Cell. En proceso

PARTICIPACIÓN EN CONGRESOS

- ▶ Participación como ponente con el tema “Revisión de los últimos desarrollos en materiales bifuncionales, para la reducción del oxígeno y oxidación del agua para una celda Regenerativa” en el VIII congreso internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno (SMH) llevado a cabo en la ciudad de México los días 24, 25 y 26 de septiembre de 2008.
- ▶ Participación como ponente con el tema “ $\text{Pt}_x\text{Ru}_y\text{Ir}_z$ como electrocatalizador bifuncional para la reacción redox del oxígeno en una celda tipo PEM” en el IX congreso internacional de la SMH, Saltillo 2009.
- ▶ Participación en el VIII Congreso de Estudiantes en la categoría sesión oral con el título “ $\text{Pt}_x\text{Ru}_y\text{Ir}_z$ como electrocatalizador bifuncional para la reacción redox del oxígeno en una celda tipo PEM” el 24 de junio de 2009
- ▶ Participación como ponente en la 10a Escuela de Investigación en Energía celebrada en el centro de investigación en Energía del 4 al 9 de abril de 2010.

ANEXO A

A.1 Técnicas fisicoquímicas

A.1.1 Difracción de rayos X

Los rayos X son ondas electromagnéticas con longitud muy pequeña e invisible al ojo humano, de hecho, son una parte del conjunto de todas las posibles ondas electromagnéticas. Se usan en el estudio y análisis de las estructuras de sustancias cristalinas, debido a que su longitud de onda es del mismo orden de magnitud que la separación de los átomos en un cristal. Es por este motivo que el patrón de difracción de rayos X incidentes sobre un cristal es apreciable y contiene información sobre la estructura de la red.

En 1912, Max Von Laue descubrió que la Difracción de Rayos X (DRX) podía proporcionar la clave para determinar la estructura interna de los cristales. La técnica se basa en la identificación de las fases presentes así como el grado de cristalinidad. Cada especie cristalina tiene su propio patrón de DRX, el cual corresponde a las distancias reticulares en la especie. La DRX por un plano cristalino ocurre sobre aquellos ángulos de incidencia que cumplen con la ley de Bragg [Cullity B., 1978].

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad [A.1]$$

en donde λ es la longitud de onda de los rayos X, n es el orden de la difracción, θ es el ángulo de incidencia de la radiación y d es la distancia entre planos cristalinos. Los parámetros experimentales son λ y θ .

Durante la medición se hace incidir un haz de rayos X sobre un cristal que posee una familia de planos atómicos paralelos definidos por sus índices de Miller (h, k, l) y separados una distancia d como se muestra en la Figura A.1. Cada plano refleja una porción de la radiación. El haz incidente forma un ángulo θ sobre la familia de planos, entonces únicamente se obtienen haces difractados cuando las reflexiones en los sucesivos planos atómicos paralelos interfieran aditivamente. Esto sucede cuando la diferencia de trayectoria entre los rayos reflejados por dos planos adyacentes sea un múltiplo entero de su longitud de onda. Siendo la longitud de onda de los electrones muy pequeña esta ley se satisface para ángulos θ muy pequeños, es decir, rayos X casi paralelos a los planos cristalinos [Bermúdez J., 1981].

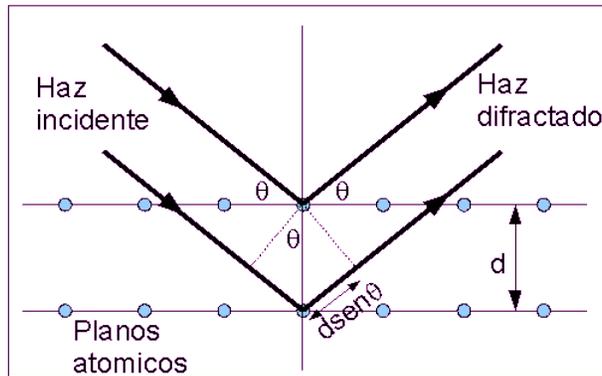


Figura A.1.- Difracción de rayos X por los planos de un cristal.

A.1.2 Microscopio electrónico de barrido

El SEM es muy semejante a un microscopio óptico, ambos tienen elementos comunes. Su diferencia radica en que el convencional posee una fuente de luz blanca que se proyecta sobre las muestras. Sin embargo, este sistema está limitado por la longitud de onda de la propia luz, que impide realizar acercamientos mayores a los dos mil aumentos. En cambio, el SEM utiliza un cañón de electrones para producir un haz de electrones enfocado con precisión, denominado haz

primario. Estos electrones atraviesan lentes electromagnéticas y son dirigidos sobre la superficie de la muestra. El haz primario elimina a los electrones de la superficie externa de la muestra; éstos emitidos en forma secundaria, son transmitidos hasta un colector, luego amplificados y utilizados para formar una imagen sobre una pantalla o sobre una placa fotográfica. En la Figura A.2 (b) se muestra la ilustración de los trayectos del haz de electrones para crear una imagen de la muestra, así como los componentes que conforman un microscopio de barrido.

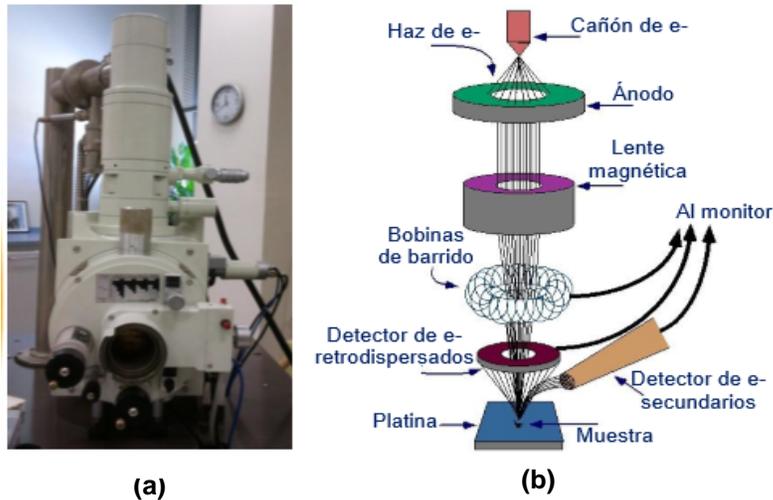


Figura A.2.- (a) Fotografía de un Microscopio Electrónico de Barrido. (b) Ilustración de los componentes del microscopio y trayecto del haz de electrones del Microscopio Electrónico de Barrido [tomado de Universidad de Alicante. Técnicas instrumentales en el análisis de superficies (s. f.) en <http://ssyf.ua.es/es/formacion/cursos-programados/2012/especifica/tecnicas-instrumentales-en-el-analisis-de-superficies/tecnicas-instrumentales-en-el-analisis-de-superficies-indice.html>]

El SEM permite obtener imágenes de gran resolución en materiales pétreos, metálicos y orgánicos. El SEM por lo general tiene las siguientes características: Resolución de 25 nm a 1 kV y de 3.5 nm a 30 kV, lentes magnéticas y bomba turbomolecular refrigeradas por agua, detector de centelleo para electrones secundarios, de Si para electrones dispersados y de Si (Li) para rayos X.

A.1.3 Microscopio electrónico de transmisión

El TEM, por lo general, consta de dos lentes formadoras de la imagen, de forma muy parecida a los microscopios ópticos convencionales. La iluminación proviene de los electrones emitidos por un filamento de W o LaB_6 . Los electrones son acelerados al aplicar un potencial negativo (100 kV - 1000 kV) y focalizados mediante dos lentes condensadoras sobre una muestra delgada, transparente a los electrones. En la Figura A.3 se muestra el esquema del TEM.

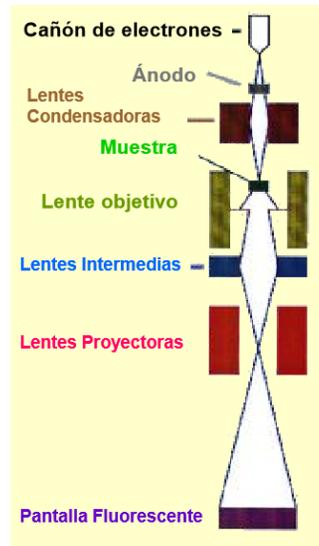


Figura A.3.- Esquema del Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM).

Después de que los electrones pasan a través de la muestra los electrones son recogidos y focalizados por la lente objetivo dentro de una imagen intermedia ampliada. La imagen es ampliada aún más gracias a las lentes proyectoras, las cuales controlan la ampliación de la imagen en la pantalla fluorescente. La imagen final se proyecta sobre una pantalla fluorescente o una película fotográfica. Un TEM de dos lentes puede llegar a aumentar la imagen alrededor de 1000 veces. El poder de resolución podría llegar hasta 5 nm siempre y cuando se consiguieran aumentos de 50,000, lo que es posible utilizando un vidrio de aumento sobre la imagen fluorescente en el microscopio, o un incremento fotográfico de la imagen registrada en la película.

Los microscopios de alta resolución, tres lentes generadoras de imagen, son capaces de ampliar la imagen hasta 500,000 veces y tienen una capacidad de resolución de fracción de nm. Normalmente poseen aumentos de entre 1000 - 200,000 ó de 2500 - 500,000.

Modos de formación de la imagen: existen diferentes modos de formación de la imagen en un microscopio de transmisión: si la imagen se forma a partir del haz transmitido (Ver Figura A.4 (c)), que no ha sufrido dispersión, entonces la imagen del objeto es oscura sobre un fondo brillante. Si, por el contrario, se utilizan los electrones dispersados en este caso la imagen aparece brillante sobre un fondo oscuro. Por ello estas dos técnicas se denominan formación de imagen en campo claro (BF, por su abreviatura en inglés Bright Field) y en campo oscuro (DF, Dark Field) respectivamente; la primera es la más utilizada. En la Figura A.4 se ilustra la formación de imagen en campo claro y campo oscuro, Figura A.4 (a) y (b) respectivamente.

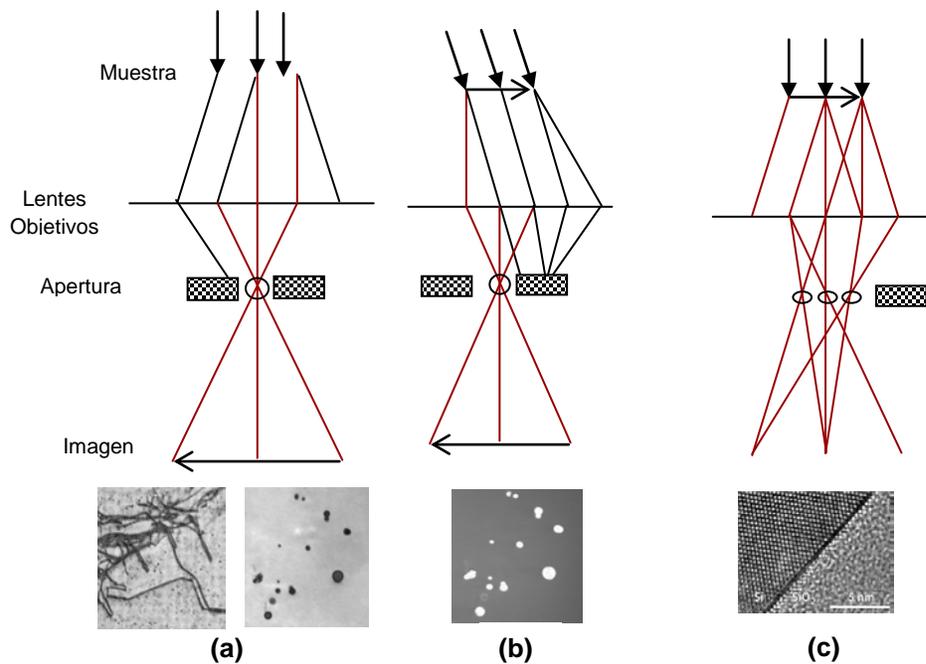


Figura A.4.- Formación de imagen en (a) campo claro, (b) campos oscuro y (c) a través del haz transmitido.

Por otra parte con el microscopio de alta resolución, se puede obtener un diagrama de difracción de la muestra, lo que nos aporta una valiosa información sobre la estructura cristalina de la misma. Esto es posible si hacemos incidir el haz de electrones sobre un cristal con un ángulo capaz de satisfacer la ley de Bragg (Ver sección A.1.1) para una determinada distancia entre planos atómicos d_{hkl} . Ya que la longitud de onda de los electrones es muy pequeña, ese ángulo también lo es por lo que el haz debe incidir prácticamente paralelo a los planos reticulares. El diagrama de difracción está formado por los puntos de corte de los haces difractados y transmitido con el plano de la pantalla como se muestra en la Figura A.5. La imagen creada, representa, por lo tanto, la sección de la red recíproca del cristal en el plano normal al haz de electrones [J.I. Goldstein, *et al.*, 2003]. Para la información cristalográfica es necesario asignar valores apropiados de hkl a cada punto, a lo que se le conoce como indexación del patrón de difracción. El valor de los puntos (d_{hkl}) del patrón de difracción está dado por la relación:

$$\frac{r}{L} = \frac{(L/d_{hkl})}{L/\lambda} \quad [A. 2]$$

$$d_{hkl} = \frac{\lambda L}{r} \quad [A. 3]$$

donde r es la distancia de origen del patrón de difracción, 000 al cual el punto hkl y L son la distancia sobre la cual el patrón es proyectado. En realidad, el patrón de difracción es producido por la acción de los lentes del cual λL es la constante de la cámara del equipo dado por manufactura.

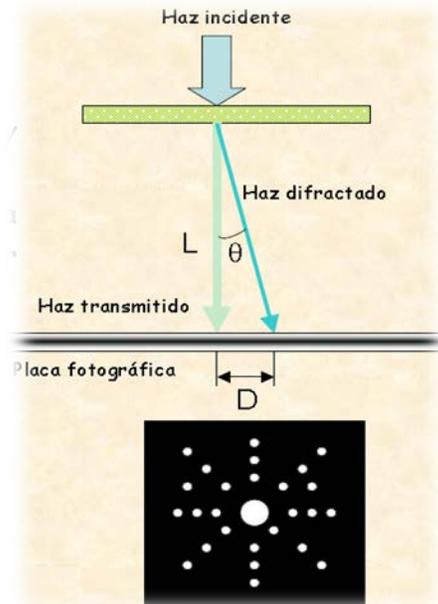


Figura A.5.- Obtención del diagrama de difracción de electrones.

A.1.4. Espectroscopia de energía dispersa de rayos X

El análisis elemental de las partículas se realiza simultáneamente a las imágenes del SEM con un instrumento llamado espectrómetro de Energía Dispersa de Rayos X (EDS) que es acoplado al SEM. El sistema analítico combinado se abrevia SEM-EDS. Es una técnica usada para identificar la composición elemental de un espécimen o muestra [Murr ,L. E., 1991].

Para entender cómo detecta el EDS la presencia de los elementos, en la Figura A.6 se muestra un modelo de Bohr simplificado de un átomo. En la parte (a-1) un electrón del SEM golpea un átomo. Éstos, pueden penetrar en el átomo y chocar con suficiente energía como para forzar que un electrón interno del núcleo abandone el átomo. En la parte (a-2) se muestra al átomo con una vacante en el electrón interno del núcleo. Esta condición no es estable; los electrones siempre van al nivel de energía más bajo posible. La parte (a-3) muestra un electrón de una de las capas

exteriores, que tiene una energía elevada, descendiendo para rellenar la vacante en el orbital de menor energía y liberándose el exceso de energía como un fotón.

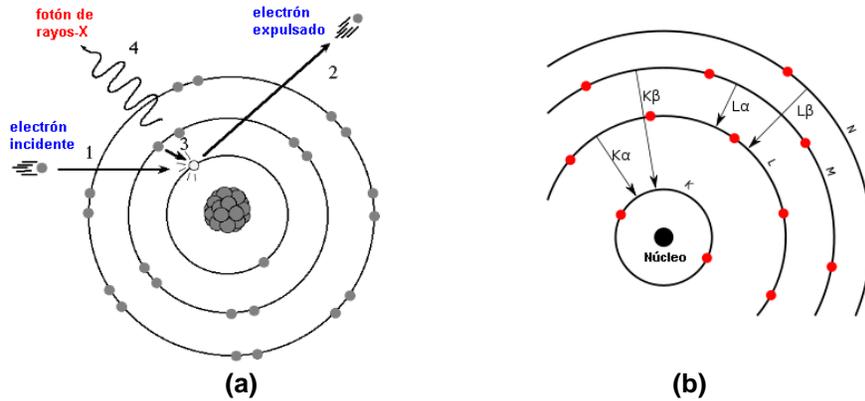


Figura A.6.- Interacción del electrón incidente proveniente del Microscopio electrónico de Barrido (Modelo de Bohr) (b) Representación de los niveles energéticos en un átomo [Martínez, Tellez, A., 2012].

Los fotones emitidos por los átomos en este proceso son rayos X. La emisión de rayos X es utilizada para identificar la composición elemental de una muestra, ya que un átomo emite rayos X con cantidades únicas de energía durante este proceso de transferencia. Así, midiendo las cantidades de energía presentes en los rayos X que son emitidas por un espécimen en particular durante el bombardeo del haz de electrones, la identidad del átomo puede ser establecida.

Un espectro de EDS exhibe normalmente los picos que corresponden a los niveles de energía para los cuales la mayoría de los rayos han sido recibidos. Cada uno de estos picos es único a un átomo, y por lo tanto corresponde a un solo elemento, es decir, el pico en un espectro corresponde a un elemento presente en el sólido. Las posiciones de las líneas (picos con energías apropiadas) dan la información sobre la composición cualitativa de la muestra. En número de cuentas de rayos X corresponde a la concentración de los elementos (altura del pico).

En la Figura A.7 se muestran las partes principales para el análisis cuantitativo como complemento a un SEM: el detector, el procesador electrónico y el analizador multicanal

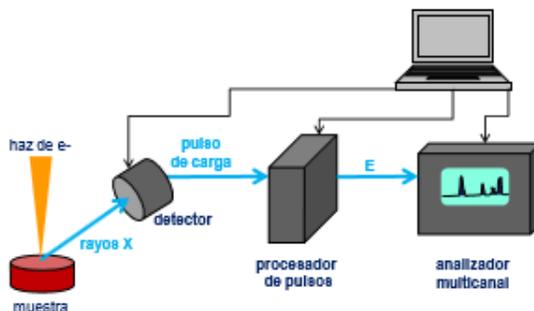


Figura A.7.- Componentes principales de un espectrómetro [Universidad de Alicante. Técnicas instrumentales en el análisis de superficies (s. f.) en <http://ssyf.ua.es/es/formacion/cursos-programados/2012/especifica/tecnicas-instrumentales-en-el-analisis-de-superficies/tecnicas-instrumentales-en-el-analisis-de-superficies-indice.html>].

A.1.5 Adsorción de nitrógeno: área superficial

La adsorción física o fisisorción de nitrógeno nos da como resultado el área superficial de un catalizador (electrocatalizador). El proceso de fisisorción se produce por la presencia de fuerzas atractivas de Van der Waals entre un adsorbato (un gas) y un adsorbente (sólido). El equilibrio que se produce entre las moléculas de gas adsorbidas y las que quedan libres depende de la presión a la cual se encuentra el sistema. La curva de cantidad de adsorbato en función de la presión a una temperatura, normalmente es la isoterma de adsorción.

Por lo general el análisis de las isotermas de adsorción de nitrógeno es realizador por el método de Barret Joycer Hallenda (BJH) sobre la curva de desorción. La superficie específica se ha obtenido mediante el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), a partir de las isotermas de adsorción.

Según la forma de la isoterma de adsorción se puede determinar el tipo y el tamaño del poro de la muestra. Existen diversos ideales de isothermas dados por la IUPAC [Gregg S. J; Sing, K. S. W., *et al.*, 1985]. La mayoría de las isothermas de adsorción se pueden agrupar en uno de los cinco tipos que se muestran en la Figura A.8.

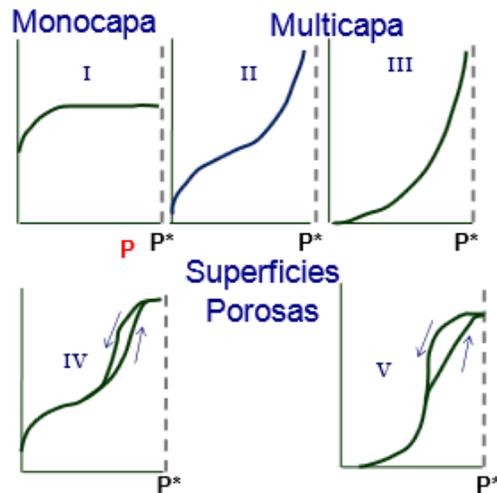


Figura A.8.- Tipos de Isothermas de adsorción (ISO 15901-2: 2006).

Las isothermas a menudo presentan histéresis (las curvas de adsorción y desorción siguen caminos diferentes), que en algunos casos este fenómeno se extiende hasta presiones muy bajas. El ciclo de histéresis es debido, fundamentalmente, a la condensación en capilares de forma irregular. Durante el proceso de adsorción, el capilar se llena por completo al llegar a la presión correspondiente al tamaño del interior del poro, pero durante la desorción se vacía por completo al reducirse la presión al valor correspondiente al tamaño del poro. La diferencia entre la presión de llenado y la presión de vaciado de un poro es la que genera la histéresis. La histéresis que aparece en el rango de multicapa de las isothermas de fisorción se asocia normalmente con la condensación capilar en la estructura de mesoporos. Se han definido cuatro tipos de ciclos de histéresis como se muestra en la Figura A.9.

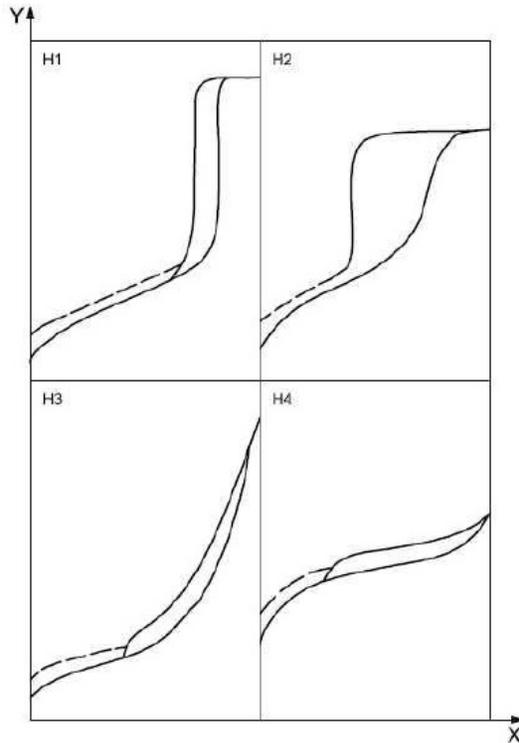


Figura A.9.- Tipos de ciclos de histéresis (Norma ISO 15901-2:2006)

Tipo H1: Este ciclo de histéresis se caracteriza por tener una curva de adsorción y unas curvas de desorción prácticamente verticales y paralelas. Se observa habitualmente en materiales mesoporosos con una distribución de tamaños de poro muy estrecha y en aglomerados de partículas esféricas de tamaño uniforme.

Tipo H2: Este tipo de histéresis, mucho más ancha que el caso anterior, se caracteriza por presentar una curva de desorción mucho más vertical que la curva de adsorción. Ocurre en materiales con una distribución de tamaños de poro y morfología no muy bien definida como el gel de silicio. En cualquier caso, este ciclo de histéresis corresponde a una distribución de tamaños de poro más amplia que la que se deduce del ciclo de histéresis de tipo H1.

Tipo H3: Este tipo de ciclo, a diferencia de los tipos H1 y H2, se caracteriza por no presentar una plataforma de adsorción límite en condiciones de presión relativas altas cercanas a la presión de saturación. Es característico de materiales compuestos por partículas laminares, como las arcillas, y poros flexibles con morfología de tipo rendija.

Tipo H4: Ciclo característico de sólidos que contienen poros en forma de rendija muy estrechos, como los carbones activados. Como en el tipo anterior, este ciclo no presenta una adsorción límite en condiciones de presión relativas altas cercanas a la presión.

La clasificación de los poros en función del tamaño su tamaño, es mostrado en la Tabla A.1.

Tabla A.1: Clasificación de poros de la IUPAC (Norma ISO 15901-2)	
Microporos	Anchura de poro ,media < 20 Å (2 nm)
Mesoporos	Anchura de poro ,media 20-500 Å (2-50 nm)
Macroporos	Anchura de poro ,media >500 Å (50 nm)

A.2 Cinética del electrodo

La electrocatálisis depende de los fenómenos que se llevan a cabo en la interfase electrodo/electrolito. La región interfacial entre dos fases de distinta composición se caracteriza por la presencia de fuerzas anisotrópicas o multidireccionales, y si existen especies cargadas involucradas, habrá una distribución no homogénea de cargas eléctricas que darán como resultado la aparición de una diferencia de potencial entre el electrolito y el electrodo, dentro de la zona denominada doble capa eléctrica. Si no existen factores externos (flujos iónicos no controlados,

campos eléctricos y magnéticos, entre otros) la anisotropía de fuerzas y las cargas electrostáticas presentes en la interfase, resultan en la acumulación o carencia de determinadas especies en ésta, respecto al seno de la solución (adsorción) [Mejía, A. E., 2011]. En la Figura A.10 se muestra un esquema, mostrando la interacción de las especies en la interfase electrodo/electrolito (doble capa).

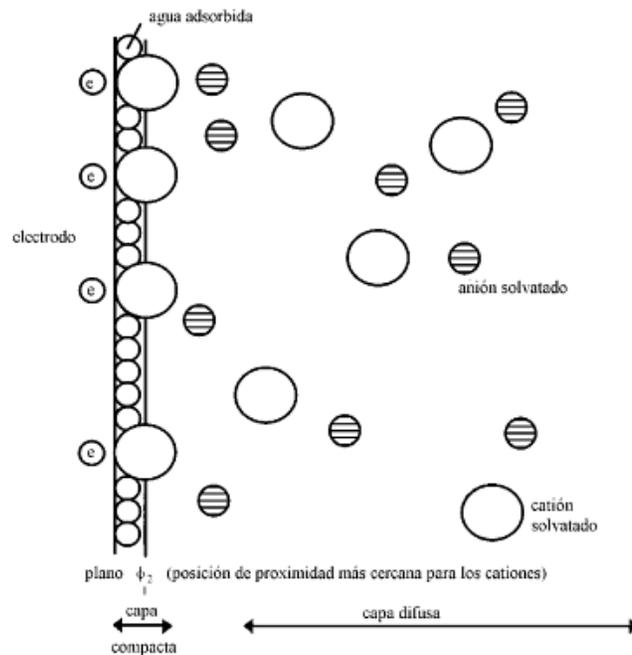


Figura A.10.- Esquema simplificado de la doble capa electrificada cerca de una superficie electródica cargada negativamente [Walsh, Frank., 2000].

Dependiendo del potencial eléctrico en la interfase se obtienen corrientes capacitivas o corrientes farádicas. Las primeras se producen por el arreglo físico de los iones en la doble capa, mientras que las corrientes farádicas se observan con el tiempo debido a los cambios químicos en los estados de oxidación/reducción de las especies electroactivas presentes en la solución. Las corrientes farádicas son una medida directa de la velocidad de la reacción electroquímica que ocurre sobre la superficie del electrodo.

La velocidad de reacción depende fundamentalmente de 2 factores: 1) la velocidad a la cual los electrones se transfieren del electrodo a las especies en solución, o viceversa, proceso conocido como transferencia de electrones, y 2) la velocidad con la que las especies llegan y se alejan del electrodo hacia el seno de la solución o viceversa, proceso conocido como transporte de masa [Mejia, A. E., 2011; J. Bard, et al., 2000].

A.2.1 Etapas que puedan limitar un proceso electroquímico.

Considérese el transporte de iones del componente Ox en un medio isoterma desde el seno del electrolito hacia el electrodo, en el caso de una reducción, hacia el cátodo, donde reacciona para producir el componente Red, según la reacción indicada en la Figura A.11.

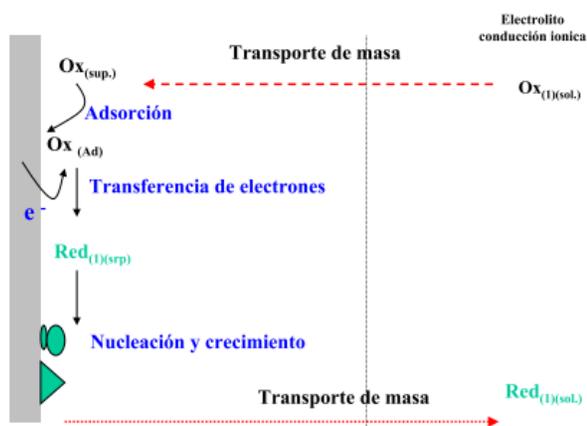


Figura A.11.- Representación esquemática de los procesos que ocurren en los alrededores del electrodo.

Como se indica en la Figura A.11, el proceso correspondiente a la transformación de Ox en red se puede descomponer en tres etapas básicas:

1. etapa de transporte del ion Ox desde el seno del electrolito hacia el electrodo.

2. una etapa de reacción electroquímica en el electrodo, produciéndose la conversión de Ox en Red.
3. si el componente red es soluble, una etapa de transporte del ion red desde la interfase (donde se produce) hacia el seno del electrolito. Cuando el producto de la reacción es gaseoso: en este caso, las burbujas de gas se evacuan, abandonando la solución.

De estas tres etapas, aquella cuya velocidad sea la más lenta controlará el proceso de transformación electroquímica de Ox en Red. Se debe considerar a priori como posibles las dos situaciones extremas: de limitación o control por transporte de materia y por reacción electroquímica.

A.2.2 Transferencia de electrones

El estudio de la actividad electrocatalítica de cualquier material involucra un estudio cinético de los procesos al electrodo, y se debe determinar la dependencia de la corriente respecto al potencial aplicado en la interfase electrodo/electrolito, dada por la ecuación de Butler y Volver [J. Bard, *et al.*, 2000].

Ecuación de Butler-Volmer

Considerando el modelo de transferencia electrónica más sencillo se tiene una especie oxidada O y la otra reducida R , las cuales están relacionadas únicamente por la reacción electroquímica



donde V_{red} y V_{ox} son las velocidades de la reacción de reducción y oxidación, respectivamente. La velocidad de reacción del electrodo, v , se puede expresar en función de la densidad de corriente, i , de acuerdo con la siguiente relación:

$$i = nFv \quad [A.5]$$

siendo v ($V_{red} - V_{ox}$), n el número de electrones transferidos y F la constante de Faraday. A partir de esta relación, se obtiene la ecuación corriente-sobrepotencial que incluye la transferencia de carga y transporte de masa [J.I. Goldstein, 2003].

$$i = i_0 \left[\frac{C_{ox}(0,t)}{C_{ox}^*} e^{-\alpha F \eta / RT} - \frac{C_{red}(0,t)}{C_{red}^*} e^{(1-\alpha) F \eta / RT} \right] \quad [A.6]$$

donde $C_{ox}(0,t)$ y $C_{red}(0,t)$ son las concentraciones de las especies redox en la superficie del electrodo, C_{ox}^* y C_{red}^* son las concentraciones de las especies redox en el seno de la solución, R es la constante de los gases ideales, T es la temperatura de operación, i_0 es la corriente de intercambio, que representa los electrones transferidos en la interfase electrodo-electrolito al equilibrio, η es el sobrepotencial que se define como la diferencia entre el potencial del electrodo y el potencial de equilibrio de la reacción en estudio, y α es el coeficiente de transferencia electrónica que mide la simetría de la curva de energía libre en el estado de transición durante la transferencia de un electrón.

En la Figura A.12, se presenta de forma gráfica la ecuación A.6. La curva sólida muestra la corriente total ($i_c + i_a$), y las líneas punteadas muestra cada una de las corrientes individuales, esto es la corriente catódica, i_c y la corriente anódica, i_a . En la zona cercana al potencial de equilibrio, la

corriente se incrementa rápidamente debido a que domina el factor exponencial. Mientras que a grandes sobrepotenciales, la corriente alcanza un valor constante debido a que la corriente está limitada por la transferencia de masa.

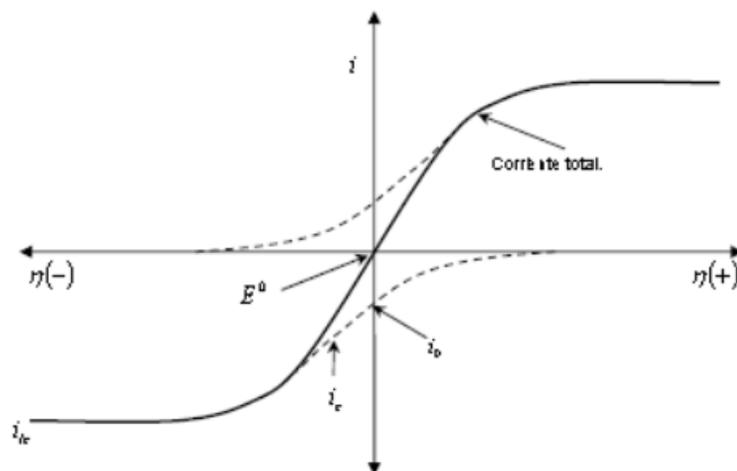


Figura A.12.- Curva corriente-sobrepotencial para una reacción electroquímica [Walsh, Frank, 2000].

Si se tienen condiciones tales que C_{ox}/C_{ox}^* y C_{red}/C_{red}^* estén cerca de la unidad, la ecuación A.6 puede expresarse de la siguiente forma:

$$i = i_0 \left[e^{-\alpha F\eta/RT} - e^{(1-\alpha)F\eta/RT} \right] \quad [A. 7]$$

Esta ecuación se conoce como la ecuación de Butler-Volmer y se considera una ecuación fundamental para describir la transferencia electrónica, ya que relaciona los principales parámetros cinéticos a partir de los cuales se pueden establecer mecanismos de reacción y velocidades de transferencia electrónica. Para valores grandes de (negativos o positivos), uno de los dos términos entre corchetes de la ecuación A.7 se vuelve despreciable. Así, cuando es grande y negativo, el proceso parcial catódico predomina sobre el anódico, en este caso, $\exp(-\alpha F\eta/RT) \gg \exp[(1-\alpha)F\eta/RT]$ y la ecuación A.7 se transforma en:

$$i = i_0 e^{-\alpha F \eta / RT} \quad [A. 8]$$

La cual muestra la relación exponencial existente entre el sobrepotencial η y la velocidad de reacción de electrodo expresada por i . Si se linealiza la ecuación A.8, el sobrepotencial queda en función de la densidad de corriente:

$$\eta = \frac{2.3RT}{\alpha F} \log i_0 - \frac{2.3RT}{\alpha F} \log i \quad [A. 9]$$

Esta relación ya había sido desarrollada empíricamente por Tafel en 1905:

$$\eta = a - b \log i \quad [A. 10]$$

donde las constantes empíricas a y b se identifican como:

$$a = \frac{2.3RT}{\alpha F} \log i_0 = b \log i_0 \quad [A. 11]$$

$$b = \frac{2.3RT}{\alpha F} \quad [A. 12]$$

donde b es la pendiente de Tafel y a es el valor del sobrepotencial por unidad de densidad de corriente, dependiendo de i_0 y b .

A bajos sobrepotenciales, cuando la transferencia electrónica es dominante, la ecuación de Tafel permite caracterizar microscópicamente la cinética de una reacción de electrodo, evaluando i_0 y b .

Los parámetros involucrados en la ecuación de Tafel se dan a continuación:

- **Sobrepotencial (η)**

Es la diferencia que existe entre el potencial aplicado, E , y el potencial reversible, E_r

$$\eta = E - E_r \quad [A. 13]$$

Esta diferencia es el resultado de diversas causas como, naturaleza irreversible de la reacción, potenciales mixtos debido a la formación de óxidos sobre la superficie del electrodo, carga capacitiva de la doble capa, fenómenos de transporte de masa, entre otros.

- **Corriente de intercambio (i_0)**

Es el intercambio de electrones entre el conductor electrónico y las especies redox, en el potencial de equilibrio. Un valor pequeño de i_0 , indica que se requiere un gran sobrepotencial para alcanzar una determinada corriente farádica, mientras que un valor mayor de i_0 muestra que con un mínimo sobrepotencial se puede alcanzar la corriente farádica requerida (Figura A.13). Usualmente, se emplea más la densidad de corriente de intercambio cuando la corriente obtenida experimentalmente se normaliza con respecto al área geométrica del electrodo, j_0 .

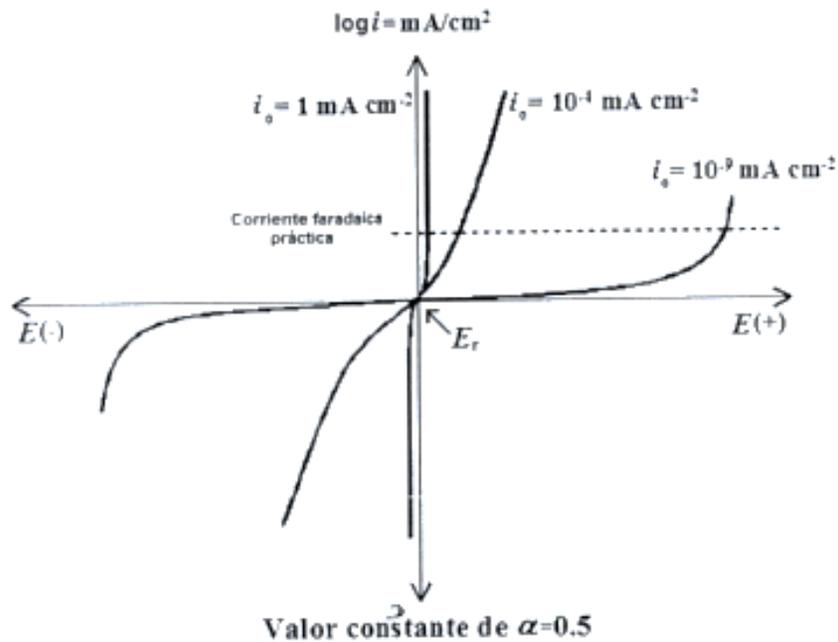


Figura A.13.- Efecto del valor de la densidad de corriente de intercambio, i_0 en el sobrepotencial de activación requerido para obtener una corriente faradaica [J. Bard, L.R, 2000].

● **Factor de simetría (β) y Coeficiente de transferencia (α)**

El factor de simetría es un parámetro fundamental que caracteriza la cinética de la reacción de transferencia de carga. Representa el efecto del campo eléctrico sobre la energía de activación, esto es, el efecto del campo eléctrico en acelerar o en retardar el proceso de transferencia de carga, tal como se muestra en la Figura A.14. El factor de simetría para una reacción que ocurre en una sola etapa toma valores entre cero y la unidad ($0 \leq \beta \leq 1$), y generalmente se asume un valor igual a 0.5 [Menolasina, S. 2004].

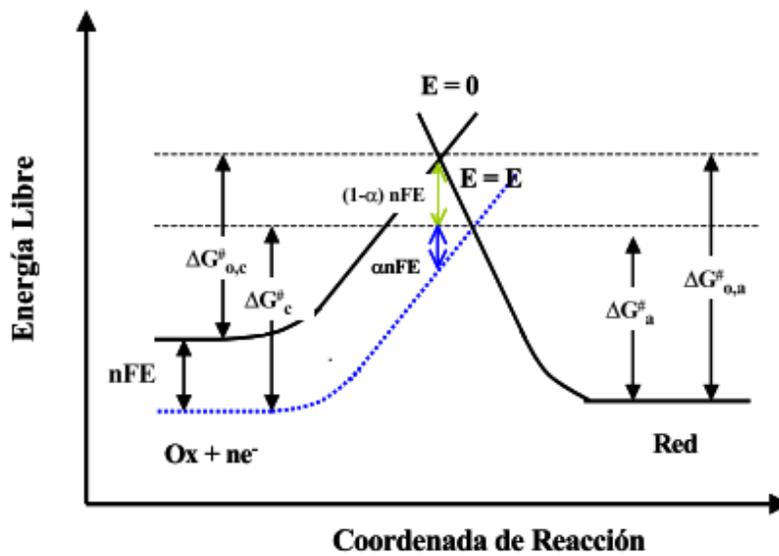


Figura A.14.- Representación esquemática de la variación de la energía libre en función de la coordenada de reacción.

Sin embargo, muchas reacciones involucran la transferencia de n de electrones que se transfieren en etapas sucesivas, siendo una de estas etapas, la etapa más lenta, y es la que determina la velocidad global de la reacción, conocida como etapa determinante de la velocidad de reacción EDVR. En este caso, el coeficiente de transferencia de carga, α , sustituye a β , y este coeficiente de transferencia de carga toma en cuenta no solo el efecto del campo eléctrico en la energía de activación, sino también, el número de etapas anteriores y posteriores a la EDVR. Si la EDVR es una reacción química o electroquímica, así como el coeficiente estequiométrico de la que puede tomar valores mayores a la unidad [J. Bard, L.R., 2000].

● Pendiente de Tafel (b)

Las líneas de Tafel son herramientas útiles para diagnosticar el mecanismo de reacción, ya que el valor de la pendiente de Tafel (para una reacción en un solo paso) toma valores conocidos para mecanismos definidos [J. Bard, 2000]. Las pendientes de Tafel permiten extrapolar la región lineal de la respuesta E vs $\log i$ hasta el potencial de equilibrio, y de aquí poder obtener el valor de

i_0 , asumiendo que el mecanismo de reacción no cambia en el intervalo de potencial de extrapolación. El análisis de las reacciones multietapas se basa en la existencia de la EDVR, con una secuencia de etapas antes y después de esta. Bajo estas condiciones, cualquier mecanismo de reacción propuesto debe presentar una pendiente de Tafel determinada cuyo valor dependerá de los mecanismos de reacción. Se ha observado que se incrementa conforme b disminuye, y a la inversa, lo cual indica que bajas pendientes de Tafel se presentan cuando cierto potencial es mejor aprovechado o transferido hacia la energía de activación, para incrementar la velocidad de reacción.

A.3 Técnicas electroquímicas

Las técnicas electroquímicas experimentales para el estudio de la cinética electródica, como la mayoría de los métodos físico-químicos, consisten en medir la respuesta a una señal impuesta. La señal perturba el estado de equilibrio del sistema y el comportamiento resultante constituye la respuesta, cuya detección permite obtener la información acerca de las propiedades del sistema. La perturbación del equilibrio de un sistema electroquímico se consigue mediante la variación del potencial del electrodo, paso de corriente, variación de concentración de especie electroactiva, cambios de presión o temperatura, o por medio de otros procedimientos de excitación. En general se utiliza una variación de potencial o la aplicación de una corriente, el sistema responde a estas perturbaciones con cambios en su comportamiento, que pueden seguirse por las variaciones del potencial del electrodo, de la corriente o de la carga. En general, las técnicas electroquímicas experimentales proporcionan información acerca de la relación entre la densidad de corriente y el potencial, tiempo transcurrido desde el comienzo del proceso y en algunas ocasiones, de la carga transferida. La selección de la técnica a emplear para un estudio determinado requiere la elección de la variable eléctrica a controlar y considerar la posibilidad de obtención de la variable a medir [Angel, M, 2008].

A.3.1 Voltamperometría cíclica y lineal

La Voltamperometría cíclica (CV), es quizá, la técnica electroanalítica más versátil para el estudio de especies electroactivas. Su versatilidad, combinada con su facilidad de medición ha originado un uso extenso de la CV en las áreas de electroquímica, química inorgánica, química orgánica y bioquímica. La CV es con frecuencia el primer experimento realizado en el estudio electroquímico de un compuesto, un material biológico, o la superficie de un electrodo. La efectividad de los resultados de la CV surge de su capacidad para observar el comportamiento de óxido-reducción en un intervalo amplio de potencial.

La CV consiste en aplicar a un electrodo de trabajo (E_{WE}) una diferencia de potencial, variándola linealmente con el tiempo entre dos límites, un límite inferior y un límite superior, obteniéndose así una respuesta de la variación de corriente en función del potencial impuesto, conocido como voltamperograma. El potencial del E_{WE} se controla contra un electrodo de referencia (RE), tal como de calomel saturado, plata-cloruro de plata, mercurio-sulfato de mercurio o mercurio-óxido de mercurio. El potencial que se aplica a través de estos 2 electrodos puede considerarse una señal de excitación con una onda en forma triangular como se muestra en la Figura A.15 (a). La señal de excitación origina que el potencial primero, sea dirigido de un potencial E_i , hasta el potencial E_f , originando un barrido de regreso hacia el potencial original [Gregg S. J. y Sing K.S.W 1982]. Un CV se obtiene midiendo la corriente en el E_{WE} durante el barrido de potencial, la corriente puede considerarse la señal de respuesta a la señal de excitación de potencial. Un CV típico se presenta en la Figura A.15 (c).

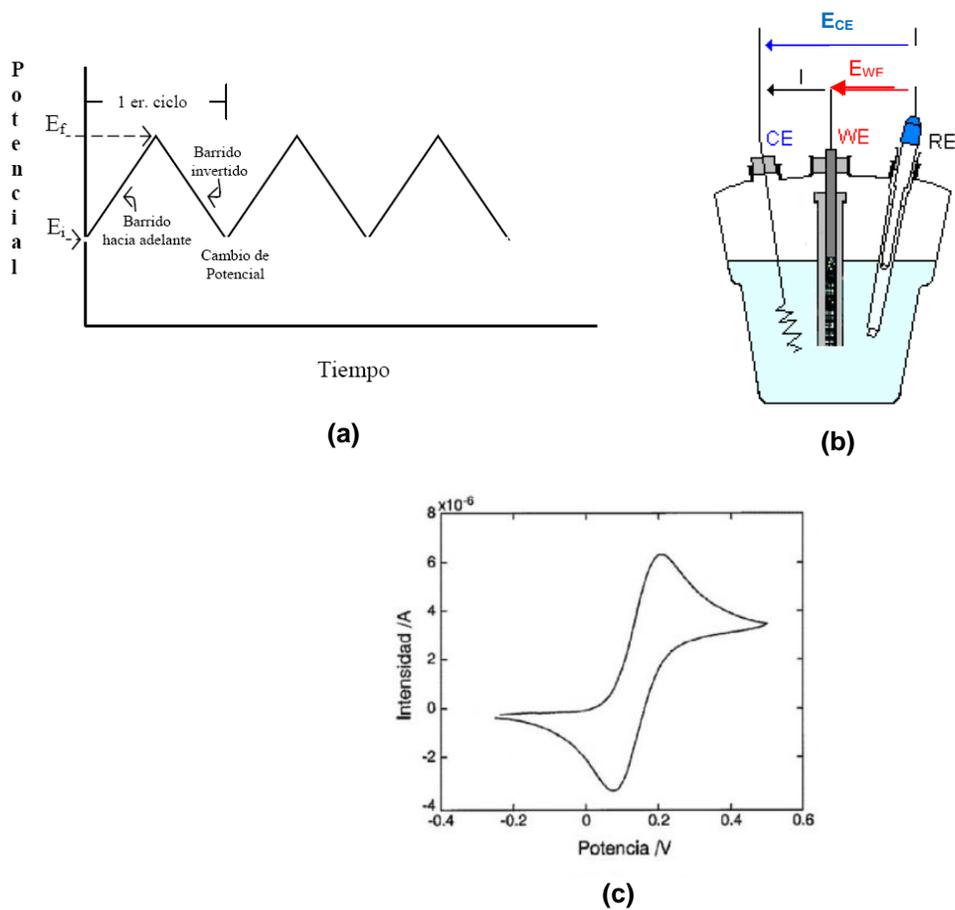


Figura A.15.- (a) Perfil potencial-tiempo usado en la voltamperometría cíclica, (b) Celda electroquímica de tres electrodos y (c) Voltamperometría cíclica de un proceso electroquímico

La técnica de Voltamperometría Lineal implica los mismos principios, con la única diferencia de considerar sólo dos potenciales de inicio y de final sin regresar a su estado inicial como lo muestra el siguiente perfil potencial-tiempo:

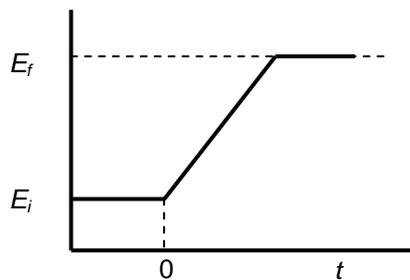


Figura A.16.- Perfil potencial-tiempo usado en la voltamperometría lineal.

A.3.2 Electrodo de disco rotatorio

Una conversión continua de reactantes en productos requiere del suministro adecuado de reactantes a la superficie del electrodo y de la remoción de productos. La transferencia de carga y el transporte de masa son procesos sucesivos; el más lento de ellos determina la velocidad global de la reacción. El transporte de masa por difusión, convección y migración ocurre en los procesos electroquímicos, pero el Electrodo de Disco Rotatorio (EDR) crea las condiciones en las cuales el transporte de masa está dado casi completamente por convección [J. Bard, 2000]. Debido a la baja solubilidad del oxígeno en medio ácido, la técnica de EDR es la más utilizada para los estudios cinéticos de la RRO. El movimiento del EDR en un plano fijo tiene un efecto en el transporte de masa en dirección perpendicular al plano; succiona la solución (electrolito) hacia la superficie del electrodo y le imparte momento en dirección tangencial, así, el electrolito es dividido en dos regiones (Ver Figura A.17 (b) [J. Bard, 2000, F.J. Rodríguez Varela, *et al.*, 2010])

1. Región cercana a la superficie del electrodo donde el transporte de masa está dado únicamente por difusión, cuyo espesor es comúnmente conocido como δ (Capa de Difusión de Nerts).
2. Región donde sólo ocurre la convección, la concentración de todas las especies es constante.

Se asume que la convección mantiene las concentraciones de todas las especies uniformes e iguales a las del seno de la solución hasta una cierta distancia δ del electrodo. Dentro de la zona $0 \leq x \leq \delta$, no existe movimiento de la solución y el transporte de masa ocurre por difusión. La variación de la concentración de las especies presentes se expresa por la ecuación (A14) [J. Bard, 2000, F.J. Rodríguez Varela, *et al.*, 2010]

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = D_j \nabla^2 C_j - v \nabla C_j \quad [A. 14]$$

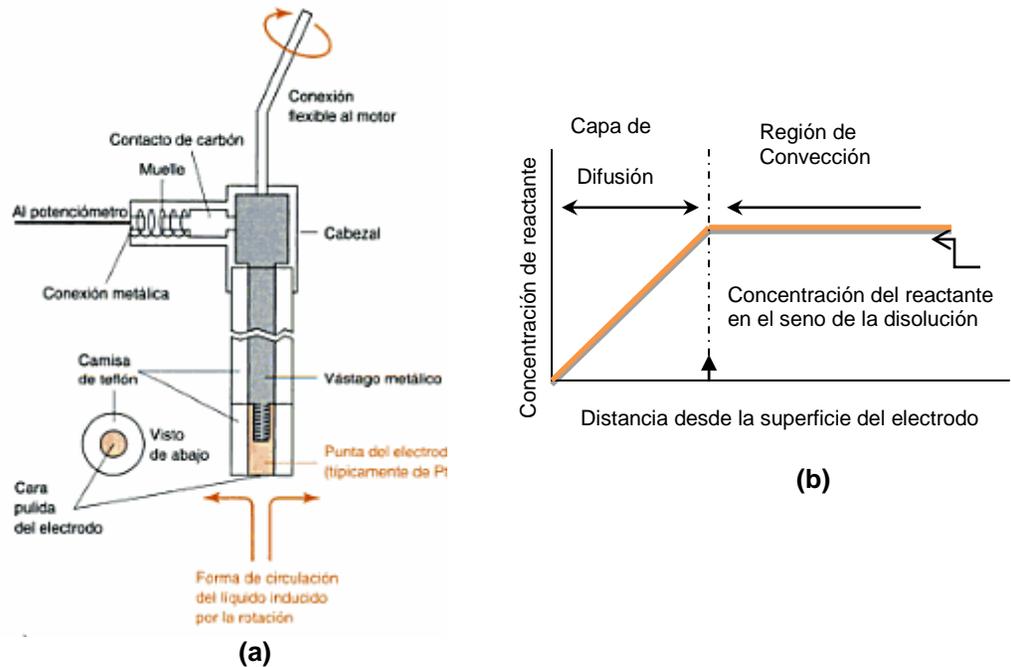


Figura A.17.- (a) Electrodo de Disco Rotatorio. Sólo la superficie de la base pulida de electrodo, que típicamente tiene un diámetro de 5 mm, está en contacto con la disolución. (b) Perfil esquemático de concentración de un analito junto a la superficie del Electrodo de Disco Rotatorio, cuando el potencial es suficientemente grande para reducir la concentración del analito hasta 0 en la superficie del electrodo [Daniel C Harris, 2007].

La cual es conocida como la ecuación general de convección-difusión. C_j es la concentración de la especie j en solución; D_j es el coeficiente de difusión y v corresponde al vector del perfil de velocidad. La solución de la ecuación [A.14] corresponde a la ecuación [A.15]. A esta ecuación se le conoce como la ecuación de Levich y se aplica en condición de transporte de masa límite; cuando la transferencia de carga es tan rápida que la velocidad de reacción global está determinada por el transporte de masa.

$$i_l = 0.2nFA D j^{2/3} \nu^{-1/6} C_j^* w^{1/2} \quad [A.15]$$

siendo i_l la corriente límite, w la velocidad de rotación del electrodo; 0.2 una constante usada cuando la velocidad de rotación del electrodo se expresa en revoluciones por minuto; F la constante de Faraday y A el área geométrica del electrodo. En la RRO, $n=4$ es el número de electrones transferidos por molécula de O_2 reducida en la reacción global, C^* la concentración de oxígeno disuelto en el electrolito ($1.1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$), D el coeficiente de difusión del oxígeno en el electrolito ($1.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), ν la viscosidad cinemática de electrolito (ácido sulfúrico, $1.0 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) [C.Coutanceau, *et al.*, 1994]

Cuando la velocidad global de un proceso redox es controlado por la transferencia de carga se obtiene una corriente i_k (corriente cinética), independiente de w , dada por [J. Bard, 2000, F.J. Rodríguez Varela, *et al.*, 2010]:

$$i_k = nFA k_f(E) c_j^* \quad [A.16]$$

donde i_k es la corriente cinética. La constante de velocidad de la reacción de transferencia de carga en sentido directo $k_f(E)$, depende del potencial aplicado.

En la RRO, la corriente observada corresponde a la suma de los recíprocos de las corrientes cinética y de difusión. La ecuación (A.16) se conoce como la ecuación de Koutecky – Levich, que expresada en términos de densidad de corriente es la base para la determinación de parámetros cinéticos, ecuación [A.17].

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_l} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{0.2nFAD_j^{2/3}v^{-1/6}C_j^*w^{1/2}} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{Bw^{1/2}} \quad [\text{A. 17}]$$

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_l} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{0.2nFAD_j^{2/3}v^{-1/6}C_j^*w^{1/2}} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{Bw^{1/2}} \quad [\text{A. 18}]$$

$$B = 0.2nFAD_j^{2/3}v^{-1/6}C_j^* \quad [\text{A. 19}]$$

Las curvas típicas corriente-potencial y su dependencia con la velocidad de rotación, obtenidas con el EDR son como la mostrada en la Figura A.18. El comportamiento observado se puede explicar dividiendo dicha curva en tres regiones. En la región 1, la meseta observada corresponde a la corriente límite, la densidad de corriente depende sólo de la velocidad de transporte de masa y la corriente total será proporcional a $w^{1/2}$. En la región 3, la densidad de corriente está determinada únicamente por la cinética de transferencia de la transferencia electrónica y la velocidad de transporte de masa no tendrá ningún efecto en i . Es decir i es independiente de w . En la zona intermedia, región 2 la densidad de corriente se debe en parte al control cinético y la otra parte al transporte de masa; de tal manera que i varía en una forma no lineal con $w^{1/2}$, región conocida también como región de control mixto [Angel, M., & Contreras, G, 2008].

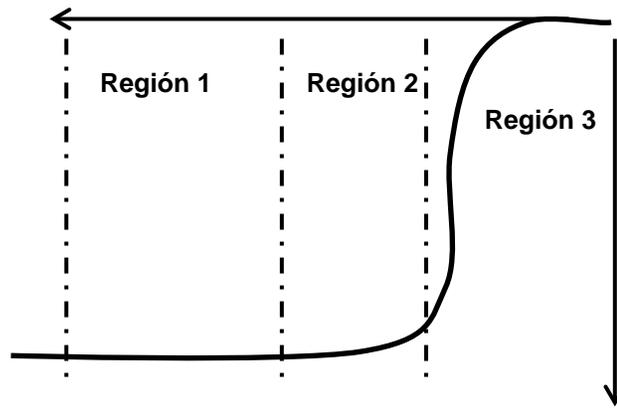


Figura A.18.- Forma de las curvas de polarización en un EDR. Región 1, controlada por el transporte de masa. Región 2, control mixto, transferencia electrónica y el transporte de masa están presentes. Región 3, controlada por transferencia electrónica.

Para determinar el valor de las densidades de corriente es necesario construir gráficos del inverso de la densidad de corriente total observada ($1/i$) versus $1/w^{1/2}$ y obtener una pendiente B promedio experimental. Con este dato se calcula la densidad de corriente límite para cada velocidad de rotación del electrodo, según ecuación [A.20]

$$\frac{1}{i_l} = \frac{1}{B w^{1/2}} \quad [A. 20]$$

Finalmente, se obtiene la densidad de corriente cinética corregida por transporte de masa en cada punto de potencial medido, mediante la ecuación:

$$i_k = (i_{exp} \times i_{lim}) / (i_{lim} - i_{exp}) \quad [A. 21]$$

Los valores obtenidos de i_k para diferentes potenciales se grafican para determinar los parámetros cinéticos mediante la ecuación de Tafel [A20]. Las ecuaciones electroquímicas de transferencia de electrones usadas para la RRO son la ecuación de Butler-Volmer [A6] y la ecuación de Tafel:

$$\eta = \frac{2.3RT}{\alpha F} \log i_0 - \frac{2.3RT}{\alpha F} \log i \quad [\text{A. 22}]$$

$$\eta = a - b \log i \quad [\text{A. 23}]$$

Siendo b la pendiente de Tafel y a el valor de sobrepotencial por unidad de corriente.

El comportamiento lineal de las pendientes de Tafel permite que se extrapole al potencial del equilibrio (cuando $\eta=0$). El intercepto es la corriente de intercambio i_0 , la cual es una medida del flujo de electrones entre el electrodo y las especies reactantes. Valores altos de corriente de intercambio son deseables en electrocatálisis e implican una facilidad para alcanzar determinada corriente farádica con un mínimo de sobrepotencial aplicado. Usualmente, se reporta una densidad de corriente de intercambio cuando la corriente obtenida experimentalmente se normaliza con respecto al área geométrica del electrodo o con respecto al área reactiva.

ANEXO B

B.1 indexación de las muestras

Para el análisis del patrón de difracción obtenido con el microscopio JEOL JEM 1200EX, se realizó la digitalización con un escáner de la micrografía física en negativo, para después alinear los píxeles por medio del software aldus photostyler 2.0 y Crisp. En la Figura B.1 se presenta el procedimiento que se efectuó a las imágenes.

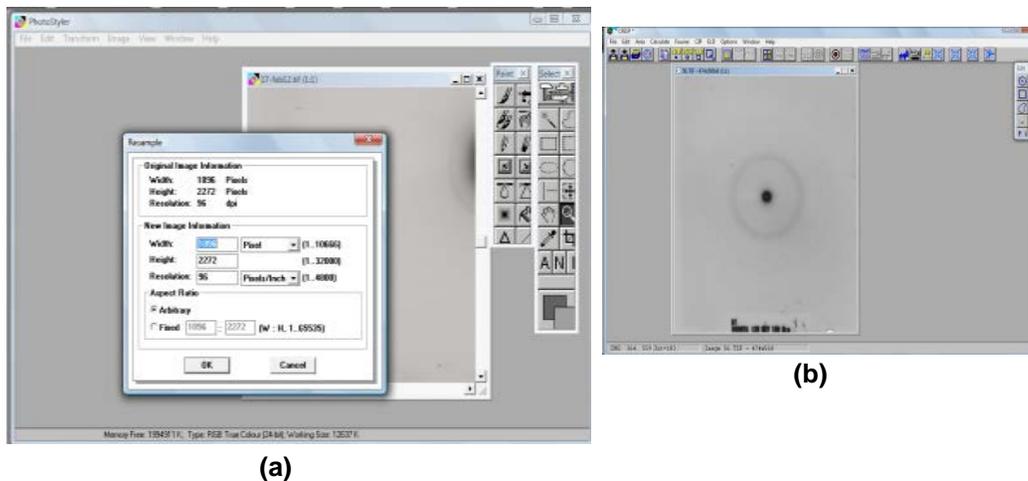


Figura B.1.- Pasos a seguir para la obtención de una microfotografía digital. (a) Disminución del número de píxeles después de escanear, (b) alineación de los píxeles en toda la imagen.

El arreglo fotográfico consistió en adecuar las imágenes para poder realizar un cálculo preciso de las distancias interplanares por medio del software Digital Micrograph™ 3.7.0, del cual se puede realizar filtros y calibración a las medidas reales a las imágenes, como se muestra en la Figura B.2. Se utilizó las herramientas como FFT (Fourier Fast Transforms), Inverse FFT y Apply Mask para la mejora de la imagen, en este caso patrón de difracción. Para el análisis de la

distancia de cada anillo, se empleó la herramienta line profiles; considerando la medida real del negativo o micrografía conocida, que en el caso del microscopio JEOL JEM 1200EX, fue adaptado acorde al número de pixeles.

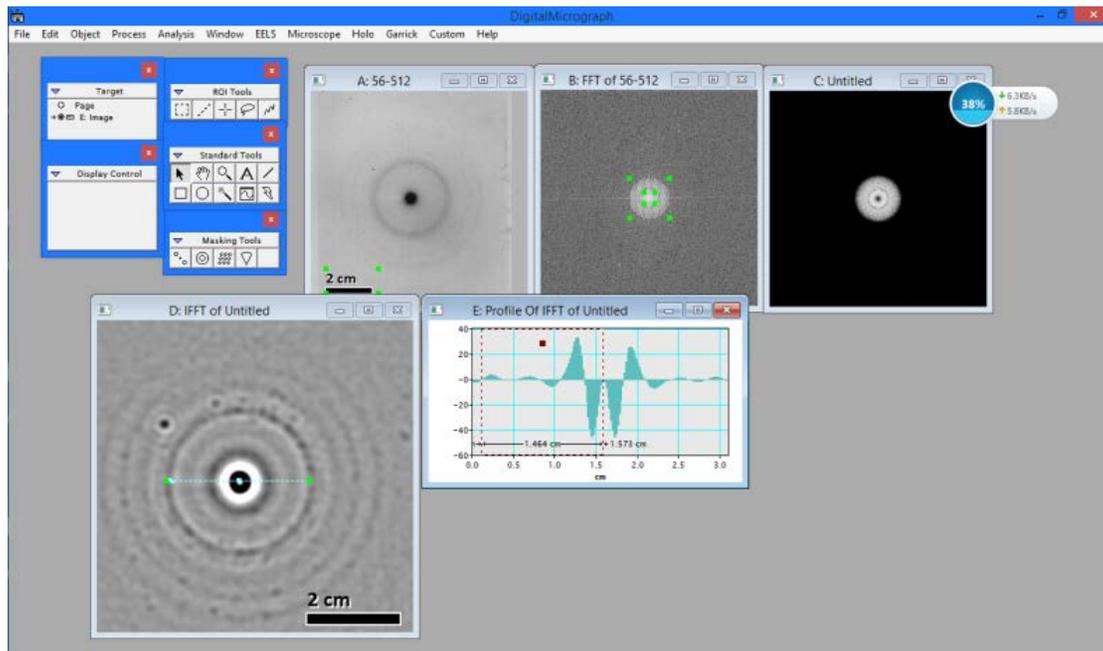


Figura B.2.- Procedimiento para la filtración de imágenes y análisis de distancias del patrón de difracción con el Software Digital Micrograph™ 3.7.0.

Teniendo las distancias de los anillos del patrón de difracción, se analizó la distancia interplanar con base a la ecuación A.3 del Anexo A. La Tabla B.1 y B.2 muestran las distancias interplanares en Angstroms calculada para cada anillo del patrón de difracción de la muestra M6 y de la muestra M1. Así mismo, se presenta en las tablas el valor de la distancia de las JCPDS que tienen aproximación al valor de la distancia de las muestras

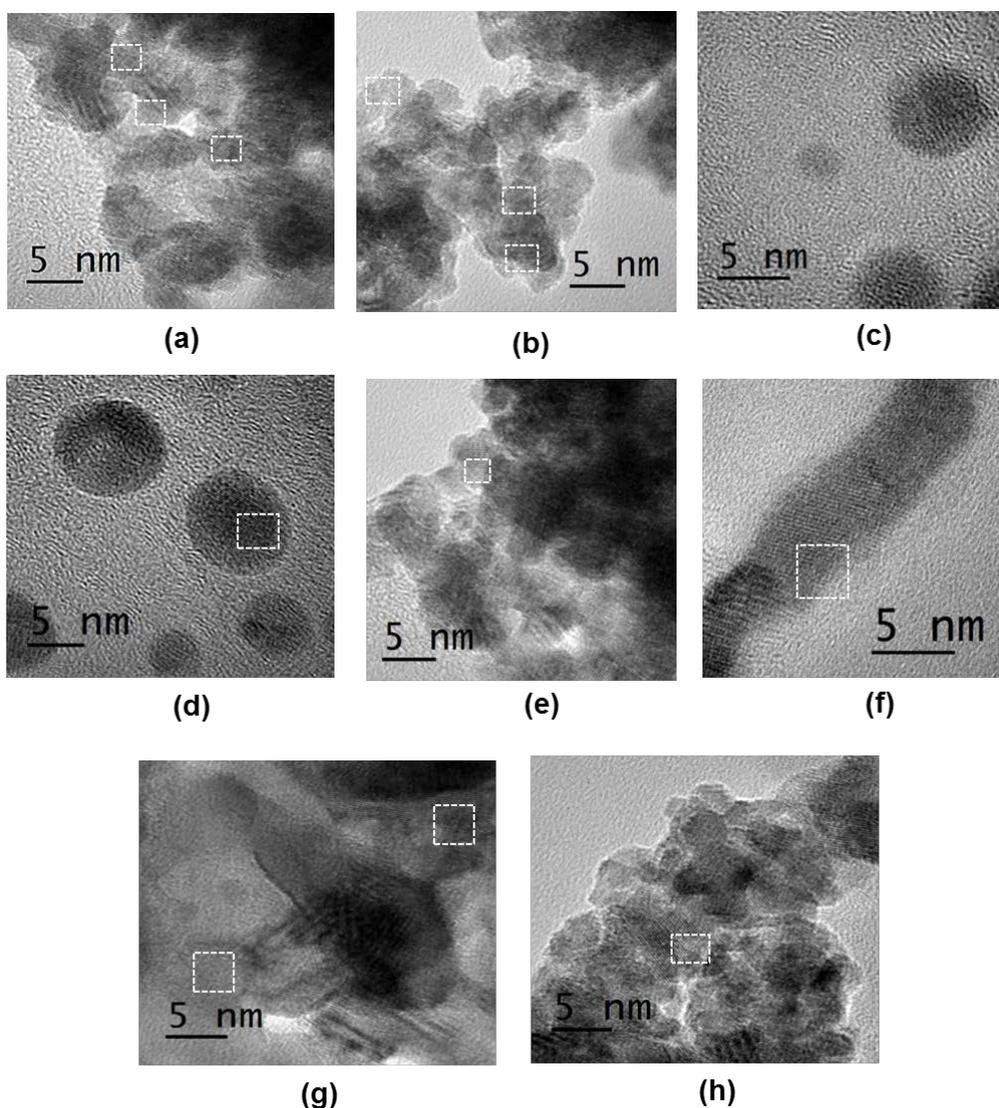
Tabla B.1.- Resultados del análisis del patrón de difracción de la muestra M6 con el microscopio JEOL JEM 1200EX y el software Digital Micrograph™ 3.7.0.

Muestra M6					
Identificación	Distancia anillo		Distancias obtenidas del JCPDS		
	r (cm)	d (Å)	04-0802 Pt	06-0598 Ir	01-071-9289 PtIr
Iridio (111)	1.505	2.226	2.265	2.217	2.242
		resta	-0.039	<u>0.009</u>	-0.016
Iridio (200)	1.767	1.896	1.9616	1.9197	1.942
		resta	-0.066	<u>-0.024</u>	-0.046
Iridio (220)	2.485	1.348	1.3873	1.3575	1.373
		resta	-0.039	<u>-0.009</u>	-0.025
Iridio (420) ó Platino (420)	2.922	1.146	1.1325	1.1574	1.121
		resta	<u>0.014</u>	<u>-0.011</u>	0.025
Platino (420) y PtIr (420)	3.84	0.872	0.8773	0.8586	0.868
		resta	<u>-0.005</u>	0.014	<u>0.004</u>

Tabla B.2.- Resultados del análisis del patrón de difracción de la muestra M1 con el microscopio JEOL JEM 1200EX y el software Digital Micrograph™ 3.7.0.

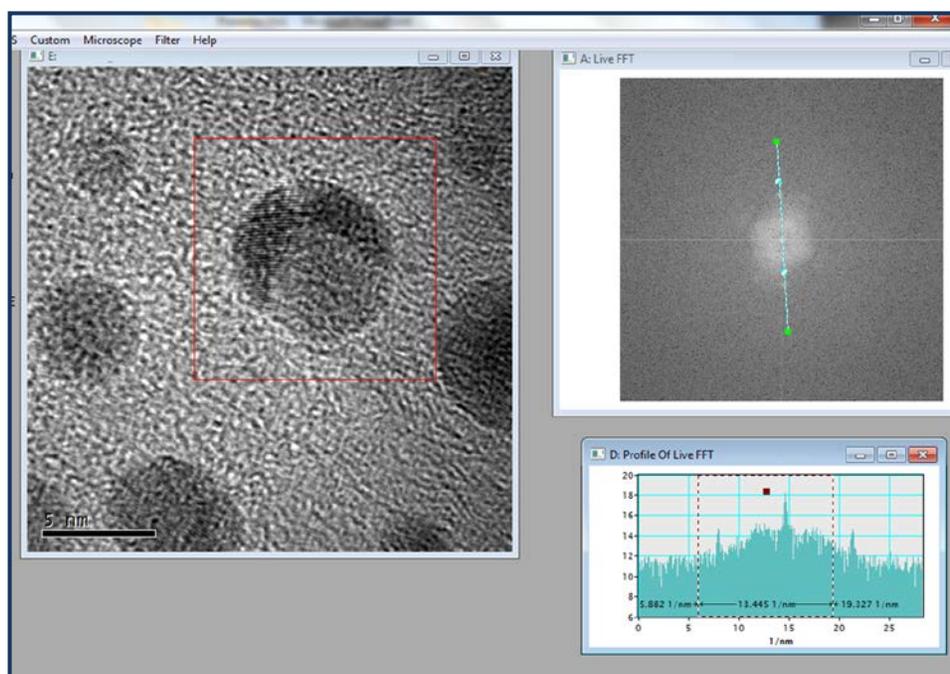
Muestra M1											
Distancia anillo			Distancias obtenidas de las JCPDS reportadas								
			04-0802	06-0598	06-0663	01-071-9289	03-0655982	01-071-9300	03-065-5546	01-071-9301	01-088-2333
Identificación	r (cm)	d(Å)	Pt	Ir	Ru	PtIr	Ir _{0.44} Ru _{0.56}	IrRu	Ir _{0.6} Ru _{0.4}	Ir _{0.62} Ru _{0.38}	Ru (CCC)
s/i	1.449	2.312	2.265	2.217	2.343	2.242	2.354	2.356	2.206	2.207	2.211
		resta	0.047	0.095	<u>-0.031</u>	0.070	-0.042	-0.044	0.106	0.105	0.101
s/i	1.674	2.001	1.962	1.920	2.056	1.942	2.067	2.069	1.911	1.911	1.915
		resta	0.040	0.081	-0.055	0.059	-0.066	-0.068	0.090	0.090	0.086
s/i	2.03500	1.646	1.962	1.920	1.581	-	1.591	1.594	-	-	-
		resta	-0.315	-0.274	0.065		-0.055	-0.052	-	-	-
s/i	2.341	1.431	1.387	1.358	1.353	1.373	1.359	1.360	1.351	1.351	1.354
		resta	0.044	0.074	0.078	0.058	0.072	0.071	0.080	0.080	0.077
Ir _{0.6} Ru _{0.4} (222) y IrPt (222)	3.024	1.108	1.183	1.157	1.219	1.121	1.080	1.082	1.103	1.103	1.155
		resta	-0.075	-0.050	-0.111	<u>-0.013</u>	0.028	0.026	<u>0.005</u>	<u>0.005</u>	-0.047

En la Figura B.3 se presentan algunas de las micrografías obtenidas con el microscopio JEOL 2010FEG FASTEM de la muestra M1. En este tipo de imágenes, por su amplificación (10000 kX y 6000 kX), es de distinguir, por lo general, líneas paralelas en diferentes direcciones, que corresponden a los planos cristalinos difractados. Por lo que, se puede calcular las distancias interplanares a partir de estas imágenes, como se muestra en el ejemplo de la Figura B.4. De acuerdo a las condiciones de operación del equipo de HRTEM, las imágenes están predeterminadas para su análisis directo con el software Digital Micrograph™ 3.7.0.



B.3.- Algunas de las micrografías obtenidas con el JEOL 2010FEG FASTEM del M1 para el análisis de distancias interplanares.

Con la herramienta *FFT* del software, se puede obtener el patrón de difracción de electrones en la zona de interés, es decir, seleccionando líneas que estén orientadas igual (Figura B.4). Con *profile lines*, se determina la distancia existente entre los dos puntos que conforma el patrón de difracción, dividido entre dos.



B.4.- Procedimiento para el cálculo de las distancias interplanares con el software Digital Micrograph™ 3.7.0., en las microfías obtenidas por el equipo JEOL 2010FEG FASTEM

En la Tabla B.3 se muestran las distancias interplanares estimadas, a partir de las zonas seleccionadas en las micrografías, cuadros blancos. De lado derecho de la tabla se presenta la diferencia que existe entre las distancias interplanares estandar reportadas por las JCPDS y las estimadas en las micrografías, ésto con el objetivo de indexar la muestra M1 con las JCPDS reportadas. Se consideró la diferencia entre las JCPDS y la estimada, no mayor a 0.02 Å para indexar. Cabe destacar que no se tiene los parámetros característicos de las fases del Pt-Ru y Pt-Ru-Ir reportadas por las JCPDS.

De los patrones de difracción obtenidos con las micrografías a través del software Digital Micrograph TM 3.7.0, en algunas se repitieron, debido a la utilización de filtros, que al estimar las distancias interplanares, tenían una diferencia no mayor a 0.1 Å. En la Tabla B.3, se presentan estos datos con un sombreado gris, para distinguir el valor obtenido de la distancia interplanar con una imagen que pasó por afinación.

Tabla B.3.- Resultados del análisis de las micrografías de la muestra M1 con el microscopio JEOL 2010FEG FASTEM y el software Digital Micrograph™ 3.7.0.

M1 (Pt-Ru-Ir)														
Micrografia	1/nm	d (nm)	d(A)	Identificación	d(A)									
					IrPt	Ir _{0.44} Ru _{0.56}	IrRu	Ir _{0.6} Ru _{0.4}	Ir _{0.62} Ru _{0.38}	Pt	Ir	Ru	Ru (CCC)	
(a)	9.561	0.209	2.092	s/i		1.942	2.067	2.069	2.206	-	2,265	2,217	2.056	2.211
					Resta	-0.150	-0.025	-0.023	0.114	-	0.173	0,125	-0.036	0.119
	9.940	0.201	2.012	Óxido (210)**		2.242	2.067	2.069	2.206	2.207	1.962	1,920	2.056	1.915
					Resta	0.230	0.055	0.057	0.194	0.195	-0.050	-0.092	0.044	-0.097
	9.900	0.202	2.020	Óxido (210)**		2.242	2.067	2.069	2.206	2.207	2.200	2,217	2.056	1.915
				Resta	0.222	0.047	0.049	0.186	0.187	0.180	0.197	0.036	-0.105	
	9.930	0.201	2.014	Óxido (210)**		1.942	2.067	2.069	1.911	1.911	1.961	1,920	2.056	1.962
				Resta	-0.072	0.053	0.055	-0.103	-0.103	-0.053	-0.094	0.042	-0.052	
	10.370	0.193	1.929	IrPt (200), Ir _{0.6} Ru _{0.4} (200), Ir (200) Ru (200)		1.942	2.067	2.069	1.911	1.911	1.962	1,920	2.056	1.915
				Resta	0.013	0.138	0.140	-0.018	-0.018	0.033	-0.009	0.127	-0.014	
(b)	9.630	0.208	2.077	Ir _{0.44} Ru _{0.56} (101), IrRu (101)		1.942	2.067	2.069	1.911	1.911	1.960	1,920	2.056	2.211
				Resta	-0.135	-0.010	-0.008	-0.166	-0.166	-0.117	-0.157	-0.021	0.134	
	9.370	0.213	2.134	Ru (101)		2.242	2.160	2.165	2.206	2.207	2.265	2,210	2.142	2.211
				Resta	0.108	0.026	0.031	0.072	0.073	0.131	0.076	0.008	0.077	
	9.680	0.207	2.066	Ir _{0.44} Ru _{0.56} (101), IrRu (101) y Ru (101)		1.942	2.067	2.069	1.911	2.207	1.962	1,919	2.056	2.211
				Resta	-0.124	0.001	0.003	-0.155	0.141	-0.105	-0.147	-0.010	0.145	
	9.610	0.208	2.081	Ir _{0.44} Ru _{0.56} (101), IrRu (101)		1.942	2.067	2.069	1.911	2.207	1.962	1,919	2.056	2.211
				Resta	-0.139	-0.014	-0.012	-0.170	0.126	-0.120	-0.162	-0.025	0.130	
(c)	9.990	0.200	2.002	Óxido (210)**		1.942	2.067	2.069	1.911	1.911	1.962	1,919	2.056	1.915
				Resta	-0.060	0.065	0.067	-0.091	-0.091	-0.040	-0.083	0.054	-0.087	
(d)	9.550	0.209	2.094	s/i		1.942	2.067	2.069	1.911	2.207	1.962	1,919	2.056	2.211
					Resta	0.152	0.027	0.025	0.183	-0.113	0.133	0.175	0.038	-0.117
	10.580	0.189	1.890	s/i		1.942	-	-	1.911	1.911	1.962	1,919	-	1.915
				Resta	-0.052	-	-	-0.021	-0.021	-0.071	-0.029	-	-0.025	
	9.580	0.209	2.088	IrRu (101)		1.942	2.067	2.069	1.911	1.911	1.962	1,920	2.056	2.211

					Resta	-0.146	-0.021	<u>-0.019</u>	-0.177	-0.177	-0.126	-0.168	-0.032	0.123
	10.080	0.198	1.984	s/i		1.942	2.067	2.069	1.911	1.911	1.962	1.919	2.056	1.915
					Resta	-0.042	0.083	0.085	-0.073	-0.073	<u>-0.023</u>	-0.065	0.072	-0.069
(d)	10.290	0.194	1.944	IrPt (200) y Pt (200)		1.942	2.067	2.069	1.911	1.911	1.962	1.919	2.056	1.915
					Resta	<u>-0.002</u>	0.123	0.125	-0.033	-0.033	<u>0.018</u>	-0.025	0.112	-0.029
(e)	8.971	0.223	2.229	Ir (111), Ru (111) óxido (111)**		2.242	2.160	2.165	2.206	2.207	2.260	2.217	2.142	2.211
					Resta	0.013	-0.069	-0.064	-0.023	-0.022	0.031	<u>-0.012</u>	-0.087	<u>-0.018</u>
(f)	8.310	0.241	2.407	s/i		2.242	2.354	2.356	2.206	2.207	2.265	2.217	2.343	2.211
					Resta	-0.165	-0.053	-0.051	-0.201	-0.200	-0.142	-0.190	-0.064	-0.196
(g)	10.750	0.186	1.860	s/i		1.942	-	-	1.911	1.911	1.962	1.919	-	1.915
					Resta	0.082			0.051	0.051	0.101	0.059		0.055
(g)	10.830	0.185	1.847	s/i		1.942	-	-	1.911	1.911	1.962	1.919	-	1.915
					Resta	0.095			0.064	0.064	0.115	0.072	-	-
(h)	9.210	0.217	2.172	IrRu (002)		2.242	2.160	2.165	2.206	2.207	2.265	2.210	2.142	2.211
					Resta	0.070	-0.012	<u>-0.007</u>	0.034	0.035	0.093	0.038	-0.030	0.039
(h)	9.700	0.206	2.062	Ir _{0.44} Ru _{0.56} (101), IrRu (101) Ru (101)		1.942	2.067	2.069	1.911	2.207	1.962	1.919	2.056	2.211
					Resta	-0.120	<u>0.005</u>	<u>0.007</u>	-0.151	0.145	-0.100	-0.143	<u>-0.006</u>	0.149

** Coincidencia con la distancia de PtO₂, RuO₂ y IrO₂

Filtros, imagen repetida

Número de JCPDS	Material
01-071-9289	IrPt
01-071-9255	Ir _{0.5} Ru _{0.5}
03-065-5982	Ir _{0.44} Ru _{0.56}
01-0719300	IrRu
03-065-5546	Ir _{0.6} Ru _{0.4}
01-071-9301	Ir _{0.62} Ru _{0.38}
04-0802	Pt
06-0598	Ir
06-0663	Ru
01-088-2333	Ru (CCC)

En la Figura B.5, se muestra la micrografía de la muestra M2 obtenida con el microscopio JEM-2200FS, así mismo se observa los patrones de difracción de las zonas con baja y alta densidad de partículas (azul y roja, respectivamente). Las distancias de los anillos de difracción son mostradas en la Tabla B.4.

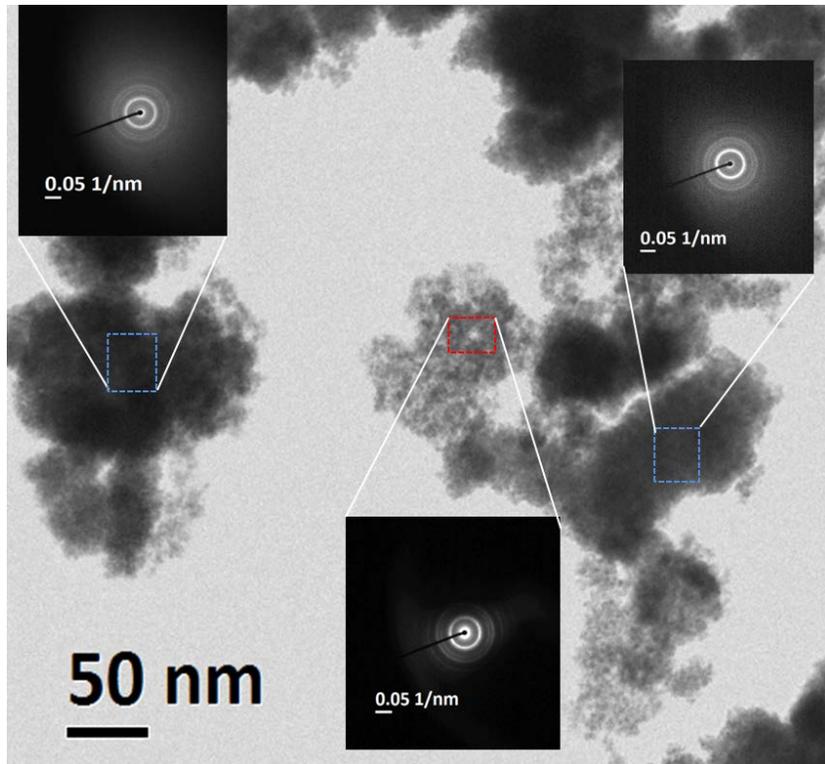


Figura. B.5.- Indexación de patrones de difracción de zonas de alta y baja densidad de la muestra M2.

Tabla B4.- Resultados del análisis de las distancias de la muestra M2 con el software Digital Micrograph y el microscopio JEM-2200FS

					JCPDS REPORTADAS									
Microfotografía	R1 (nm)	d (nm)	d(A)	Identificación		IrPt	Ir _{0,44} Ru _{0,56}	IrRu	Ir _{0,6} Ru _{0,4}	Ir _{0,62} Ru _{0,38}	Pt	Ir	Ru	Ru (CCC)
(a)	0.0881	0.044	0.441	s/i	-				-	-	-	-	-	-
			Resta											
	0.132	0.066	0.660	s/i										
			Resta											
	0.1622	0.081	0.811	Ir _{0,44} Ru _{0,56} (105), IrRu (105)		0.868	0.811	0.813	0.854	0.855	0.801	0.784	0.819	0.856
					Resta	0.057	<u>0.000</u>	<u>0.002</u>	0.043	0.044	-0.010	-0.027	0.007	0.045
(b)	0.0831	0.042	0.416	s/i										
	0.1361	0.068	0.681	s/i										
	0.159	0.080	0.795	s/i										
0.212	0.106	1.060	s/i**		0.971	1.033	1.035	0.955	0.956	0.981	0.960	1.028	1.106	
					-0.089	-0.027	-0.025	-0.105	-0.104	-0.079	-0.100	-0.32	0.046	
(c)	0.0829	0.041	0.415	s/i										
	0.134	0.067	0.670	s/i										
0.1622	0.081	0.811	Ir _{0,44} Ru _{0,56} (105), IrRu (105)		0.868	0.811	0.813	0.854	0.855	0.801	0.784	0.819	0.856	
					0.057	<u>0.000</u>	<u>0.002</u>	0.043	0.044	0.010	0.027	0.007	0.045	

	0.2085	0.104	1.043	Ir _{0.44} Ru _{0.56} (202), IrRu (202)**		0.971	1.033	1.035	0.955	0.956	0.981	0.960	1.028	1.106
						-0.072	<u>-0.010</u>	<u>-0.008</u>	-0.088	-0.087	-0.062	-0.083	-0.15	0.064
(d)	0.0855	0.043	0.428	s/i										
	0.1361	0.068	0.681	s/i										
	0.159	0.080	0.795	s/i										
	0.2169	0.108	1.085	Ir _{0.44} Ru _{0.56} (004), IrRu (004)		0.971	1.080	1.082	1.103	1.103	1.133	1.108	1.071	1.106
						-0.114	<u>-0.004</u>	<u>-0.002</u>	0.019	0.019	0.048	0.024	-0.54	0.022

** Coincidencia con la distancia de PtO₂, RuO₂ y IrO

Número de JCPDS	material
01-071-9289	IrPt
01-071-9255	Ir _{0.5} Ru _{0.5}
03-065-5982	Ir _{0.44} Ru _{0.56}
01-0719300	IrRu
03-065-5546	Ir _{0.6} Ru _{0.4}
01-071-9301	Ir _{0.62} Ru _{0.38}
04-0802	Pt
06-0598	Ir
06-0663	Ru
01-088-2333	Ru (CCC)

BIBLIOGRAFÍA

- Alonso-Vante Nicolás, ed. "Electroquímica y electrocatálisis: Materiales: aspectos fundamentales y aplicaciones". E-libro. net, 2003.
- Altmann S., Kaz T., & Friedrich K. A. "Bifunctional Electrodes for Unitised Regenerative Fuel Cells". *Electrochimica Acta*, 56(11): 4287–4293, 2011.
- Anderson *et al.* "Identification of titanium oxides by X-ray powder patterns". Acta Chemica Scandinavica (Denmark) Divided into *Acta Chemica Scandinavica.*, Ser. A and Ser. B (11), 1957.
- Andrews J., & Mohammadi, S. S. "Towards a proton flow battery: investigation of a reversible PEM fuel cell with integrated metal-hydride hydrogen storage". *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(4), 1740-1751, 2014.
- Angel, M., & Contreras, G. Tesis "Electrocatalizadores a base de Platino, Cobalto y níquel preparados por aleado mecánico y CVD para la Reacción de Reducción de Oxígeno". Instituto politécnico nacional. (2008).
- Antolini E., Cardellini, F., Giorgi, L., & Passalacqua, E. "Effect of Me (Pt+ Ru) content in Me /C catalysts on PtRu alloy formation: An XRD analysis". *Journal of materials science letters*, 19(23):2099-2103, 2000.
- Antolini E., & Cardellini, F. "Formation of carbon supported PtRu alloys: an XRD analysis". *Journal of Alloys and Compounds*, 315(1):118-122, 2001.
- Antolini Ermete. "Formation of carbon-supported PtM alloys for low temperature fuel cells: a review." *Materials chemistry and physics* 78(3): 563-573., 2003.
- Antolini E. "Iridium As Catalyst and Cocatalyst for Oxygen Evolution/Reduction in Acidic Polymer Electrolyte Membrane Electrolyzers and Fuel Cells". *ACS Catalysis*, 4(5): 1426-1440, 2014.
- Appleby A. J., & Savy M. "Kinetics of oxygen reduction reactions involving catalytic decomposition of hydrogen peroxide: Application to porous and rotating ring-disk electrodes". *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 92(1): 15-30, 1978.
- Aricó A.S., P.L. Antonucci, E. Modica, V. Baglio, H. Kim, V. "Effect of Pt-Ru alloy composition on high-temperature methanol electro-oxidation." *Electrochimica Acta* 47 (22): 3723-3732, 2002.
- Bacon F. T. "Fuel Cells, past, present and future". *Electrochemical Acta*, (14): 569-585, 1969.
- Bagotsky Vladimir S. "Fuel cells: problems and solutions". Vol. 56. John Wiley & Sons, 2012.

- Baldwin R., Pham M., Leonida A., McElroy J., & Nalette T. "Hydrogen Oxygen proton-exchange membrane fuel cells and electrolyzers". *Journal of Power Sources*, 29(3): 399-412, 1990.
- Barbir Frano. "PEM Fuel Cells: Theory and Practice. 2005." Editorial ELSEVIER: 382–91, 2004.
- Barbir F., Molter T., Dalton L. "Efficiency and weight trade-off analysis of regenerative fuel cells as energy storage for aerospace applications". *International Journal of Hydrogen Energy*; 30(4):351–7, 2005.
- Beck F. and Rüetschi P. "Rechargeable batteries with aqueous electrolyte". *Electrochemical Acta*, 45 (15): 2467-2482, 2000.
- Bents David J. "High temperature solid oxide regenerative fuel cell for solar photovoltaic energy storage". Proceedings of the 22nd Intersociety Energy Conversion Engineering Conference. American Institute of Aeronautics and Astronautics, Inc., New York, 1987.
- Bents David J., *et al.* "Hydrogen-oxygen PEM regenerative fuel cell development at Nasa Glenn Research Center". *Fuel Cells Bulletin*; 1:12–4, 2006.
- Bermúdez J., Métodos de Difracción de rayos X. Principios y aplicaciones, cap. 5 ,Ediciones Pirámide, 1981.
- Beutler Peter, Gamsjäger, Heinz. "Preparation and ultraviolet–visible spectrum of hexa-aquairidium (III)". *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (14): 554-555, 1976.
- Bone J. S., Gilman, S., Niedrach, L. W., & Read, M. D. "Ion-exchange regenerative fuel cells". En Proceedings of the 15th Annual Power Source Conf. p. 47-49, 1961.
- C.Coutanceau, P. Crouigneau, J. M. Léger and C. Lamy, J. Electroanal. Chem., 379, 389 (1994).
- Carlsson L., & Öjefors, L. "Bifunctional Air Electrode for Metal-Air Batteries", *Journal of Electrochemical Society* 127(3):525-528, 1980.
- Carmo M., Fritz, D. L., Mergel, J., & Stolten, D. "A comprehensive review on PEM water electrolysis". *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(12):4901–4934, 2013.
- Chen Aicheng, and Peter Holt-Hindle. "Platinum-based nanostructured materials: synthesis, properties, and applications." *Chemical Reviews*. 110(6):3767-3804, 2010.
- Chen G., De la fuente D. A., Sarangapani S., & Mallouk, T. E. "Combinatorial discovery of bifunctional oxygen reduction—water oxidation electrocatalysts for regenerative fuel cells". *Catalysis Today*, 67(4):341-355, 2001.
- Chen G., Bare S. R., & Mallouk T. E. "Development of Supported Bifunctional Electrocatalysts for Unitized Regenerative Fuel Cells". *Journal of the Electrochemical Society*, 149(8):A1092-A1099, 2002.
- Chen J., Herricks, T., Geissler, M., & Xia, Y. "Single-crystal nanowires of platinum can be synthesized by controlling the reaction rate of a polyol process". *Journal of the American Chemical Society*, 126(35): 10854-10855, 2004.

- Chen J., Herricks, T., & Xia, Y. "Polyol synthesis of platinum nanostructures: Control of morphology through the manipulation of reduction kinetics". *Angewandte Chemie*, 44(17): 2589-2592, 2005.
- Chen J., & Xu D. "Recent development and applications in electrodes for URFC". *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy*, 8(2):165, 2015.
- Chen Jingyi, Yujie Xiong, Yadong Yin, and Younan Xia. "Pt Nanoparticles Surfactant-Directed Assembled into Colloidal Spheres and used as Substrates in Forming Pt Nanorods and Nanowires." *Small* 2(11): 1340-1343, 2006.
- Chen K. Y. & Tseung A. C. C. "Effect of Nafion dispersion on the stability of Pt/WO₃ electrodes". *Journal of the Electrochemical Society*, 143 (9): 2703-2707, 1996.
- Chen K. Y., Sun Z., & Tseung A. C. C. "Preparation and Characterization of High-Performance Pt-Ru/WO₃-C Anode Catalysts for the Oxidation of Impure Hydrogen". *Electrochemical Solid-State Letters*, 3(1):10-12, 2000.
- Chhina, H., S. Campbell, and O. Kesler. "Ex situ evaluation of tungsten oxide as a catalyst support for PEMFCs." *Journal of the Electrochemical Society* 154(6): B533-B539, 2007.
- Chludzinski P. J., Danzig, I. F., Fickett, A. P., & Craft, D. W. "Regenerative Fuel Cell Development for Satellite Secondary Power". GENERAL ELECTRIC CO LYNN MASS DIRECT ENERGY CONVERSION PROGRAMS, 1973.
- Clark Alfred. *The theory of adsorption and catalysis*. Vol. 18. Academic Press, 1970.
- Cooper James S. McGinn, Paul J. "Combinatorial screening of thin film electrocatalysts for a direct methanol fuel cell anode". *Journal of Power Sources* 163(1):330-338, 2006.
- Cooper J. S., & McGinn P. J. "Combinatorial screening of fuel cell cathode catalyst compositions." *Applied Surface Science*, 254(3): 662-668, 2007.
- Cost L. "High Efficiency Reversible Fuel Cell (and Electrolyzer) Systems". *In Proceedings of the 2001 DOE Hydrogen Program Review* NREL/CP-570-30535. (Fecha de consulta: 1 Septiembre 2014).
- Cruz, J. C., Hernández, A. R., Guerra-Balcazar, M., Chávez-Ramirez, A. U., Ledesma-García, J., & Arriaga, L. G. "Electrochemical evaluation of a Ir-Ru binary oxide for oxygen evolution reaction". *International Journal of Electrochemical Science*, 7, 7866-7876, 2012.
- Cullity B. D. *Elements of X-Ray Diffraction*, cap. 3, 2nd edition, Addison- Wesley Publishing Company, 1978.
- Damjanovic A., Dey, A., & Bockris, J. M. "Kinetics of oxygen evolution and dissolution on platinum electrodes". *Electrochimica Acta*, 11(7), 791-814, 1966.
- Damjanovic A., & Brusic, V. "Electrode kinetics of oxygen reduction on oxide-free platinum electrodes". *Electrochimica Acta*, 12(6), 615-628, 1967.

- Daniel C Harris, Análisis químico cuantitativo. 3ª edición (sexta edición original) 2007.
- De Faria L. A., Boodts, J. F. C., & Trasatti, S. "Electrocatalytic properties of ternary oxide mixtures of composition $\text{Ru}_{0.3}\text{Ti}_{(0.7-x)}\text{Ce}_x\text{O}_2$: oxygen evolution from acidic solution". *Journal of applied electrochemistry*, 26 (11), 1195-1199, 1996.
- Dhar Hari P. "A unitized approach to regenerative solid polymer electrolyte fuel cells". *Journal of applied electrochemistry*, 1993, 23(1):32-37, 1993.
- Dohmen A. "Apparatus for the electrolytic decomposition of water". US Patent No. 1,211,687. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office, 1917.
- Dutta S. "Technology assessment of advanced electric hydrogen production." *International Journal of Hydrogen Energy*, 15 (6):379-386, 1990.
- Eguiluz K. I. B., Salazar-Banda, G. R., Miwa, D., Machado, S. a. S., & Avaca, L. a. "Effect of the catalyst composition in the $\text{Pt}_x(\text{Ru}-\text{Ir})_{1-x}/\text{C}$ system on the electro-oxidation of methanol in acid media". *Journal of Power Sources*, 179(1): 42–49, 2008.
- El-Aziz, A. M., & Kibler, L. A. "New information about the electrochemical behaviour of Ru (0001) in perchloric acid solutions". *Electrochemistry communications*, 4(11), 866-870, 2002.
- Elmer Theo, Mark Worall, Shenyi Wu, and Saffa B. Riffat. "Fuel cell technology for domestic built environment applications: State of-the-art review". *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 42: 913-931, 2015.
- Ezeta Mejia, A.raceli. "Estudio de la Cinética de la Reacción de Reducción del Oxígeno sobre Electrodo Bi- y - Timetalicos sintetizados por Aleado Mecánico". PhD diss., 2012.
- Ezeta-Mejía A., E.M. Arce Estrada. IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009. "Síntesis y Caracterización de Catalizadores RuM (M=Se,Mo,W,Sn) Aplicados en la RRO para una pila de Combustible PEMFC".
- F.J. Rodríguez Varela, O. Solorza Fera, E. Hernández Pacheco. Celdas de Combustible. Publicación de la SMH 2010.
- Farndon E. E., & Pletcher, D. "Studies of platinized Ebonex electrodes". *Electrochimica Acta*, 42(8):1281-1285, 1997.
- Gabbasa, M., Sopian, K., Fudholi, A., & Asim, N. "A review of unitized regenerative fuel cell stack: Material, design and research achievements". *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(31), 17765-17778, 2014.
- Garcia, G., Roca-Ayats, M., Lillo, A., Galante, J. L., Pena, M. A., & Martínez-Huerta, M. V. "Catalyst support effects at the oxygen electrode of unitized regenerative fuel cells". *Catalysis Today*, 210, 67-74, 2013.
- Gasteiger H. A., Ross Jr, P. N., & Cairns, E. J. "LEIS and AES on sputtered and annealed polycrystalline Pt-Ru bulk alloys". *Surface science*, 293(1): 67-80, 1993.

- Gasteiger, H. A., Kocha, S. S., Sompalli, B., & Wagner, F. T. "Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs". *Applied Catalysis B: Environmental*, 56(1): 9-35, 2005.
- Gojković, S. Lj, T. R. Vidaković, and D. R. Đurović. "Kinetic study of methanol oxidation on carbon-supported PtRu electrocatalyst." *Electrochimica Acta* 48 (24): 3607-3614, 2003.
- González Mancera Guillermina, Noguez Amaya Eugenia. "Principios de Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis por Rayos X Característicos". Departamento de Ingeniería química Metalúrgica. Septiembre 2009.
- González-Huerta, R. G., J. A. Chávez-Carvayar, and O. Solorza-Feria. "Electrocatalysis of oxygen reduction on carbon supported Ru-based catalysts in a polymer electrolyte fuel cell". *Journal of power sources*, 153 (1): 11-17, 2006.
- Gorlin Y., & Jaramillo, T. F. "A bifunctional nonprecious metal catalyst for oxygen reduction and water oxidation". *Journal of the American Chemical Society*, 132(39), 13612-13614, 2010.
- Gottesfeld, S., Rishpon S., and Srinivasan S., in "Electrolysis," W. E. O'Grady, P. N. Ross, and F. G. Will, Editors, p. 155, The Electrochemical Society Softbound Proceedings Series, Pennington, NJ (1982).
- Gregg S. J., Sing K.S.W. Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic Press (1982) .Cap. 4
- Grigoriev S. A., Millet, P., Dzhus, K. a., Middleton, H., Saetre, T. O., & Fateev, V. N. "Design and characterization of bi-functional electrocatalytic layers for application in PEM unitized regenerative fuel cells". *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(10): 5070–5076, 2010.
- Grubb W. T., Mckee D. W. "Boron carbide, a new substrate for fuel cell electrocatalysts". *Nature* 210:192-194, 1966.
- Hauff S., & Bolwin, K. "System mass optimization of hydrogen/oxygen based regenerative fuel cells for geosynchronous space missions". *Journal of Power Sources*; 38(3):303–15, 1992.
- Hitoshi Hasegawa, Toshikatsu Ito, Yasutsugu Oki. Patent. EP 0755088 B1. "Regenerative power system" (2004).
- Hoyos B., Munera, N., & Chejne, F. "Tolerancia al CO en celdas de combustible". *Dyna*, 75 (154):123-136, 2008.
- Hsueh K. L., Chin, D. T., & Srinivasan, S. "Electrode kinetics of oxygen reduction: A theoretical and experimental analysis of the rotating ring-disc electrode method". *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 153 (1), 79-95 1983.
- Huang S. Y., Ganesan P., Jung, H. Y., & Popov, B. N. "Development of supported bifunctional oxygen electrocatalysts and corrosion-resistant gas diffusion layer for unitized regenerative fuel cell applications". *Journal of Power Sources*, 198:23-29, 2012.

- IROI Tsutomu, Naohisa Kitazawa, Kazuaki Yasuda, Yoshifumi Yamamoto, and Hiroyasu Takenaka. "Iridium oxide/platinum electrocatalysts for unitized regenerative polymer electrolyte fuel cells". *Journal of the Electrochemical Society* 147(6): 2018-2022, 2000.
- IROI T., Kitazawa N., Yasuda, K., Yamamoto, Y., & Takenaka, H. "IrO₂-deposited Pt electrocatalysts for unitized regenerative polymer electrolyte fuel cells". *Journal of Applied Electrochemistry*, 31(11): 1179-1183, 2001.
- IROI T., Yasuda, K., Siroma, Z., Fujiwara, N., & Miyazaki, Y. "Thin film electrocatalyst layer for unitized regenerative polymer electrolyte fuel cells". *Journal of Power Sources*; 112(2):583-587, 2002.
- IROI, T., & Yasuda, K. "Platinum-iridium alloys as oxygen reduction electrocatalysts for polymer electrolyte fuel cells". *Journal of The Electrochemical Society*, 152(10): A1917-A1924, 2005.
- J. Bard and L.R. Faulkner, "Electrochemical methods, fundamentals and applications". 2nd edition. John Wiley & Sons, New York (2000).
- J.D. Martin. X Powder.- "Programa para el análisis por Difracción de rayos X métodos de Polvo". Manual del usuario versión 2004.04.86. (2008).
- J.I. Goldstein, D.E. Newbury, P. Echlin, D.C. Joy, C. Fiori and Lifshib, Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, et al., ed. Plenum Publishers, (2003).
- Jang I., Hwang I., & Tak Y. "Attenuated degradation of a PEMFC cathode during fuel starvation by using carbon-supported IrO₂". *Electrochimica Acta*, 90: 148-156, 2013.
- John F. Elter. "Nanostructure Materials for Fuel Cells", *Fuel Cell Science and Engineering: Materials, Processes, Systems and Technology*. Editado por Detlef Stolten y Bernd Emonts. 2012
- Jörissen, L. "Bifunctional oxygen/air electrodes". *Journal of power sources*, 155(1): 23-32, 2006.
- Juodkazytė, J., Šebeka, B., Valsiunas, I., & Juodkazis, K. "Iridium anodic oxidation to Ir (III) and Ir (IV) hydrous oxides." *Electroanalysis*, 17(11): 947-952, 2005.
- Kelly, R. G., Scully, J. R., Shoesmith, D., & Buchheit, R. G. (2002). "Electrochemical techniques in corrosion science and engineering." CRC Press.
- Kinoshita, Kim. "Electrochemical Oxygen Technology". Vol. 30. John Wiley & Sons, 1992.
- Kong F. D., Zhang, S., Yin, G.-P., Wang, Z.-B., Du, C.-Y., Chen, G.-Y., & Zhang, N. "Electrochemical studies of Pt/Ir-IrO₂ electrocatalyst as a bifunctional oxygen electrode". *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(1): 59-67, 2012.
- Kong, F. D., Zhang, S., Yin, G. P., Wang, Z. B., Du, C. Y., Chen, G. Y., & Zhang, N. "Electrochemical studies of Pt/Ir-IrO₂ electrocatalyst as a bifunctional oxygen electrode". *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(1): 59-67, 2012.

- Kötz R, Stucki S. In-situ identification of RuO_4 as the corrosion product during oxygen evolution on ruthenium in acid media. *Journal of Electroanalytical Chemistry and interfacial electrochemistry*; 172(1):211–9, 1984.
- Kötz, R., & Stucki, S. "Oxygen Evolution and Corrosion on Ruthenium-Iridium Alloys". *Journal of The Electrochemical Society*, 132(1), 103-107, 1985.
- Kötz R., Stucki S. "Stabilization of RuO_2 by IrO_2 for anodic oxygen evolution in acid media". *Electrochimica Acta*, 31(10):1311-1316, 1986.
- Kou R., Shao Y., Mei D., Nie Z., Wang D., Wang C., & Liu J. "Stabilization of electrocatalytic metal nanoparticles at metal – metal oxide– graphene triple junction points". *Journal of the American Chemical Society*, 133(8): 2541-2547, 2011.
- Kumar G., Raja M. & Parthasarathy, S. "High performance electrodes with very low platinum loading for polymer electrolyte fuel cells". *Electrochimical Acta*, 40(3):285-290, 1995.
- Li, Bing, Drew C. Higgins, Shaomin Zhu, Hui Li, Haijiang Wang, Jianxin Ma, and Zhongwei Chen. "Highly active Pt–Ru nanowire network catalysts for the methanol oxidation reaction." *Catalysis Communications*, 18: 51-54, 2012.
- Liang, Y., Zhang, H., Zhong, H., Zhu, X., Tian, Z., Xu, D., & Yi, B. "Preparation and characterization of carbon-supported PtRu catalyst with excellent CO-tolerant performance for proton-exchange membrane fuel cells". *Journal of catalysis*, 238(2): 468-476, 2006.
- Liu Hao., B. Yi, M. Hou, *et al.* "Composite electrode for unitized regenerative proton exchange membrane fuel cell with improved cycle life". *Electrochemical and Solid-State Letters*, 7(3):A56-A59, 2004.
- Liu, F. A. N. G., Lee, J. Y., & Zhou, W. J. "Multisegment PtRu nanorods: electrocatalysts with adjustable bimetallic pair sites". *Advanced Functional Materials*, 15(9): 1459-1464, 2005.
- Loučka T. The reason for the loss of activity of titanium anodes coated with a layer of RuO_2 and TiO_2 . *Journal of Applied Electrochemistry*; 7(3):211–4, 1977.
- Loyola M. Félix. "Sellos para PEMFC: Análisis de compromisos y pruebas de optimización de su espesor". Instituto de Investigaciones Eléctricas. México. 14 p, 2010.
- Ludwig Jörissen. "Bifunctional oxygen/ air electrodes". *Journal of Power Sources* 155(1):23-32, 2006.
- M. Warshay, P.R. Prokopius. "The fuel cell in space: yesterday, today and tomorrow". *Journal of Power Sources*, 29(1): 193–200, 1990.
- Maclay J.D., Brouwer J, & Samuelsen, G. S. "Dynamic analyses of regenerative fuel cell power for potential use in renewable residential applications". *International Journal of Hydrogen Energy*; 31(8):994– 1009, 2006.
- Marezio M., & Dernier, P. D. "The crystal structure of Ti_4O_7 , a member of the homologous series $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ". *Journal of Solids State Chemistry*, 3(3):340-348, 1971.

- Martínez, Tellez, A. La Mecánica cuántica 11) de agosto del 2009) en <http://la-mecanica-cuantica.blogspot.mx/2009/08/la-espectroscopia-de-rayos-x.html> ,consultado en septiembre 2012.
- Massalski T. B., H. Okamoto, P. R. Subramanian, and L. Kacprzak. Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd ed., Editors, Vol. 3, p. 2343, The Materials Information Society 1990.
- Mattos-Costa FI, de Lima-Neto P, Machadoa SAS, Avaca LA. "Characterisation of surfaces modified by sol-gel derived $Ru_xIr_{1-x}O_2$ coatings for oxygen evolution in acid medium". *Electrochim Acta*; 44(8–9):1515–23, 1998.
- Mayrhofer, K. J. J., Blizanac, B. B., Arenz, M., Stamenkovic, V. R., Ross, P. N., & Markovic, N. M. "The impact of geometric and surface electronic properties of Pt-catalysts on the particle size effect in electrocatalysis". *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(30): 14433-14440, 2005.
- Mejia, A. E. Estudio de la cinética de la reacción de reducción de Oxígeno sobre electrodos bi-y trimetálico sintetizado por aleado mecánico. Instituto Politécnico Nacional, 2011.
- Menolasina, S. Fundamentos y aplicaciones de Electroquímica. Universidad de los Andes, Consejo de Publicaciones. Venezuela (2004).
- Miles M. H., Klaus, E. A., Gunn, B. P., Locker, J. R., Serafin, W. E., & Srinivasan, S. "The Oxygen evolution reaction on platinum, iridium, ruthenium and their alloys at 80-degrees-C in acid solutions". *Electrochimica Acta*, 23(6):521-526, 1978.
- Millet Pierre. "Unitized Regenerative Systems". *Hydrogen Production: Electrolysis*: 167-190, 2015.
- Mitlitsky F., Myers B., Weisberg AH. "Regenerative fuel cell systems". *Energy & Fuels*; 12(1):56–71, 1998.
- Mittelsteadt Corky. "Regenerative Fuel Cells for Energy Storage", publicado en abril de 2011 en http://energy.gov/sites/prod/files/2014/03/f11/rev_fc_wkshp_mittelsteadt.pdf. Fecha de consulta: 6 Octubre 2015.
- Muller Martin. "Regenerative Fuel Cells". En: Stolten, D., & Emonts, B. (Eds.). *Fuel Cell Science and Engineering: Materials, Processes, Systems and Technology (Vol. 1)*. John Wiley & Sons. 2012.
- Murr, L. E. Electron and ion microscopy and microanalysis: principles and applications, 1991.
- N. Armaroli and V. Balzani. "The Future of Energy Supply: Challenges and Opportunities". *Angewandte Chemie International Edition*, (46):52-66, 2007.
- Nastasijević N. A., V. Vesović and R. R. Adžić . "Determination of the kinetic parameters of the oxygen reduction reaction using the rotating ring-disk electrode: Part I. Theory". *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry* .1987 ,316-305 :(1)229
- Noeggerath J. E. "Elektrolyseur, insbesondere Druckelektrolyseur, insbesondere Druckelektrolyseur". German Patent DE, No 508480, 1930.

- Nunes Suzana Pereira, and Klaus-Viktor Peinemann, eds. "Membrane technology: in the chemical industry". John Wiley & Sons, 2006.
- Park S., Shao, Y., Liu, J., & Wang, Y. "Oxygen electrocatalysts for water electrolyzers and reversible fuel cells: status and perspective". *Energy & Environmental Science*, 5(11): 9331-9344, 2012.
- Pettersson J., Ramsey, B., Harrison, D. "A review of the latest developments in electrodes for unitised regenerative polymer electrolyte fuel cells". *Journal of Power Sources*, 157(1):28–34, 2006.
- Radmilovic V., Gasteiger H. A., & Ross P. N. "Structure and chemical composition of a supported Pt-Ru electrocatalyst for methanol oxidation". *Journal of Catalysis*, 154(1):98-106, 1995.
- Raghuvver V. & Viswanathan B. "Synthesis, characterization and electrochemical studies of Ti-incorporated tungsten trioxides as platinum support for methanol oxidation". *Journal of Power Sources*, 144(1):1-10, 2005.
- Ramos-Sánchez, G., Yee-Madeira, H., & Solorza-Feria, O. "PdNi electrocatalyst for oxygen reduction in acid media". *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(13): 3596-3600, 2008.
- Reddington Erik, *et al.* "Combinatorial electrochemistry: a highly parallel, optical screening method for discovery of better electrocatalysts". *Science* 280 (5370):1735-1737, 1998.
- Reier, T., Oezaslan, M., & Strasser, P. "Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction (OER) on Ru, Ir, and Pt Catalysts: A Comparative Study of Nanoparticles and Bulk Materials". *ACS Catalysis*, 2(8): 1765–1772, 2012.
- Rodríguez Castellanos A., Citalán Cigarroa S., Díaz Bernabé J. L., Solorza Feria O. "Prototipos con Celdas de Combustible PEM". *Celdas de Combustible*, Publicado en Canadá, ISBN 978-0-9809915-2-9. Septiembre 2010.
- Rodríguez Varela F.J., Sorlorza Feria O., Hernández Pacheco E. *Celdas de Combustible*. Segundo libro de la serie de publicaciones de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno 2010.
- Rodríguez Varela Javier. "Preparación de componentes y desempeño de celdas de combustible PEM". *Celdas de Combustible*, Publicado en Canadá, ISBN 978-0-9809915-2-9. Septiembre 2010.
- Ross, S. y Oliver, J. P. *Physical Adsorption*, Wiley –Interscience, Nueva York, N. Y. (1964)
- Ruiz Camacho Beatriz. "Síntesis, Caracterización y Evaluación de catalizadores de Pt/semiconductor/C para la Reacción de Reducción del Oxígeno". Tesis para obtener el grado de doctor en el instituto Politécnico Nacional, escuela superior de ingeniería química e industrias extractivas. 2011
- Salazar-Banda, Giancarlo R., Katlin IB Eguiluz, and Luis A. Avaca. "Boron-doped diamond powder as catalyst support for fuel cell applications". *Electrochemistry communications* 9(1): 59-64, 2007.

- Salvador-Pascual, J. J., Citalán-Cigarroa, S., & Solorza-Feria, O. "Kinetics of oxygen reduction reaction on nanosized Pd electrocatalyst in acid media". *Journal of Power Sources*, 172(1): 229-234, 2007.
- Shao Yuyan, Jun Wang, Hong Wu, Jun Liu, Ilhan A. Aksay, and Yuehe Lin. "Graphene based electrochemical sensors and biosensors: a review". *Electroanalysis* 22(10): 1027-1036, 2010.
- Shen Zhongrong, Mami Yamada, and Mikio Miyake. "Preparation of single-crystalline platinum nanowires with small diameters under mild conditions." *Chemical Communication* 3: 245-247, 2007.
- Sherif S.A., Barbir F., and Veziroglu T.N. "Wind energy and the hydrogen economy - review of the technology". *Solar Energy, Volumen* 78(5): 647-660, 2005.
- Sing, K. S. W., D. H. Everett, RAW HAUL, L. Moscou, R. PIERROTTI, J. Rouquerol, and T. SIEMIENIESWKA. "Presentación de datos de fisisorción en sistemas gas/sólido." *Pure Applied Chemical* 85(57): 603-619, 1985.
- Sivakumar P., & Tricoli, V. "Pt-Ru-Ir nanoparticles prepared by vapor deposition as a very efficient anode catalyst for methanol fuel cells". *Electrochemical and solid-state letters*, 9(3):A167-A170, 2006.
- Smith W. "The role of fuel cells in energy storage". *Journal of Power Sources*, 86(1): 74-83, 2000.
- Solla-Gullón, J., Vidal-Iglesias, F. J., Montiel, V., & Aldaz, a. "Electrochemical characterization of platinum–ruthenium nanoparticles prepared by water-in-oil microemulsion". *Electrochimica Acta*, 49(28): 5079–5088, 2004.
- Song S., Zhang, H., Ma, X., Shao, Z., Baker, R. T., & Yi, B. "Electrochemical investigation of electrocatalysts for the oxygen evolution reaction in PEM water electrolyzers". *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(19), 4955–4961, 2008.
- Steegstra, P., Busch, M., Panas, I., & Ahlberg, E. "Revisiting the Redox Properties of Hydrated Iridium Oxide Films in the Context of Oxygen Evolution". *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(40): 20975-20981, 2013.
- Stolten, D., *et al.* "Alkaline Electrolysis-Introduction and Overview." *Hydrogen and Fuel Cells-Fundamentals, Technologies and Applications*. Editor: D Stolten. Wiley-VCH, Weinheim (2010).
- Suarez Alcántara Karina, Omar Solorza-Feria. "Reacción de Reducción del Oxígeno". *Celdas de Combustible*, Publicado en Canadá, ISBN 978-0-9809915-2-9. Septiembre 2010.
- Sui S., Ma L. & Zhai Y. "TiC supported Pt–Ir electrocatalyst prepared by a plasma process for the oxygen electrode in unitized regenerative fuel cells". *Journal of Power Sources*, 196(13): 5416-5422, 2011.
- Suppes GJ. "Plug-in hybrid with fuel cell battery charger". *International Journal of Hydrogen Energy*; 30(2):113–21, 2005.

- Swette L. and Giner J. "Oxygen electrodes for rechargeable alkaline fuel cells". *Journal of Power Sources*; 22(3-4):399–408, 1988.
- Swette L., Kackley N. and McCatty S.A. "Oxygen electrodes for rechargeable alkaline fuel cells III". *Journal of Power Sources*; 36(3): 323–339, 1991.
- Swette Larry L; Laconti, Anthony B.; McCatty, Stephen A. "Proton-exchange membrane regenerative fuel cells". *Journal of Power Sources* 47(3): 343-351, 1994.
- Trasatti S. "Electrode Kinetics and electrocatalysis of hydrogen and oxygen electrode reactions". In H. Wendt, editor, *Electrochemical hydrogen technologies*, page 1. Elsevier, Amsterdam, 1990.
- Tseung A. C. C., Bevan H. L. "A reversible oxygen electrode." *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 45(3): 429-438, 1973.
- Ureta-Zañartu, Soledad, and Claudia Yáñez. "Electroreduction of nitrate ion on Pt, Ir and on 70:30 Pt: Ir alloy". *Electrochimica acta* 42 (11): 1725-1731, 1997.
- Vitos, L., Ruban, A. V., Skriver, H. L., & Kollar, J. "The surface energy of metals ".*Surface Science*, 411(1), 186-202, 1998.
- Walsh, Frank. "Un primer curso de ingeniería electroquímica". Editorial Club Universitario, 2000.
- Wan, C. H., Wu, C. L., Lin, M. T., & Shih, C. New Electrocatalysts for Unitized Regenerative Fuel Cell: Pt-Ir Alloy Deposited on the Proton Exchange Membrane Surface by Impregnation-Reduction Method. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 10(7), 4612-4618, 2010.
- Wang Jinmin, Eugene Khoo, Pooi See Lee, and Jan Ma. "Synthesis, assembly, and electrochromic properties of uniform crystalline WO₃ nanorods." *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(37): 14306-14312, 2008.
- Wang, J., Holt-Hindle, P., MacDonald, D., Thomas, D. F., & Chen, A. "Synthesis and electrochemical study of Pt-based nanoporous materials". *Electrochimica Acta*, 53(23): 6944-6952, 2008.
- Wang J. X., Inada, H., Wu, L., Zhu, Y., Choi, Y., Liu, P. & Adzic, R. R. "Oxygen reduction on well-defined core– shell nanocatalysts: particle size, facet, and Pt shell thickness effects". *Journal of the American Chemical Society*, 131(47), 17298-17302, 2009.
- Wang Jinmin, Eugene Khoo, Pooi See Lee, and Jan Ma. "Controlled synthesis of WO₃ nanorods and their electrochromic properties in H₂SO₄ electrolyte. *The Journal of Physical Chemistry*, 113 (22): 9655-9658, 2009
- Wang, Yan-Jie, David P. Wilkinson, and JiuJun Zhang. "Noncarbon support materials for polymer electrolyte membrane fuel cell electrocatalysts." *Chemical reviews*, 111(12): 7625-7651, 2011.
- Watanabe M., Uchida M., & Motoo S. "Preparation of highly dispersed Pt+Ru alloy clusters and the activity for the electrooxidation of methanol". *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, 229(1): 395-406, 1987.

- Wilson Mahlon S.; Valerio J. A.; Gottesfeld S. "Low platinum loading electrodes for polymer electrolyte fuel cells fabricated using thermoplastic ionomers". *Electrochimical Acta*, 40(3):355-363, 1995.
- Wroblowa, H. S., & Razumney, G. "Electroreduction of oxygen: a new mechanistic criterion". *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 69(2): 195-201, 1976.
- Xu, T. "Ion exchange membranes: state of their development and perspective". *Journal of Membrane Science*, 263(1): 1-29, 2005.
- Yang B., Lu Q., Wang, Y., Zhuang, L., Lu, J., Liu, P., ... & Wang, R.. "Simple and low-cost preparation method for highly dispersed PtRu/C catalysts". *Chemistry of Materials*, 15(18):3552-3557, 2003.
- Yao Wenli, Jun Yang, Jiulin Wang, and Yanna Nuli. "Chemical deposition of platinum nanoparticles on iridium oxide for oxygen electrode of unitized regenerative fuel cell". *Electrochemistry Communications* 9(5): 1029-1034, 2007.
- Yim Sung-Dae, et al. "Optimization of bifunctional electrocatalyst for PEM unitized regenerative fuel cell". *Electrochimica Acta* 50 (2):713-718, 2004.
- Yim Sung-Dae, et al. "Optimization of PtIr electrocatalyst for PEM URFC". *International Journal of Hydrogen Energy* 30 (12):1345-1350, 2005.
- Z. Yang, J. Zhang, M. C. W. Kintner-Meyer, X. Lu, D. Choi, J. P. Lemmon and J. Liu. "Electrochemical Energy Storage for Green Grid". *Chemical Review*, 111(5):3577-3613, 2011.
- Zhang Jintao, Zhenghang Zhao, Zhenhai Xia, and Liming Dai. "A metal-free bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and oxygen evolution reactions". *Nature nanotechnology* (2015).
- Zhang Y., Zhang H., Ma, Y., Cheng, J., Zhong, H., Song, S., & Ma, H. "A novel bifunctional electrocatalyst for unitized regenerative fuel cell". *Journal of Power Sources*, 195(1): 142-145, 2010.
- Zhang, X., & Chan, K. Y. "Water-in-oil microemulsion synthesis of platinum-ruthenium nanoparticles, their characterization and electrocatalytic properties". *Chemistry of Materials*, 15(2):451-459, 2003.
- Zhigang S., Baolian, Y., & Ming, H. "Bifunctional electrodes with a thin catalyst layer for unitized proton exchange membrane regenerative fuel cell". *Journal of Power Sources*, 79(1): 82-85, 1999.
- <http://ssyf.ua.es/es/formacion/cursos-programados/2012/especifica/tecnicas-instrumentales-en-el-analisis-de-superficies/tecnicas-instrumentales-en-el-analisis-de-superficies-indice.html>